ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 MAI 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Alexandre Baykoff**, membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. et à M. **Béla de Kerékjártó**, professeur à l'Université de Szeged, qui assistent à la séance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la cyanamide par oxydation du glucose et de l'ammoniac*. Note de MM. **Richard Fosse** et **Roger de Larambergue**.

L'oxydation permanganique alcaline des substances organiques, en présence d'ammoniac, forme avec dégagement thermique, non seulement des corps d'énergie potentielle et d'activité chimique nulles ou faibles (eau, gaz carbonique, urée), mais aussi les deux plus puissants agents de synthèse connus des principes naturels, l'*aldéhyde formique* et l'*acide cyanhydrique* [R. Fosse (1)].

Ces deux substances unicarbonées posséderaient une importance biologique capitale, puisque, d'après plusieurs biochimistes, elles seraient les premiers termes de l'assimilation chlorophyllienne du carbone et de l'azote.

De nouvelles synthèses de l'acide cyanhydrique ont été obtenues par J. Parrod en oxydant les sucres à l'aide des sels cuivriques ammoniacaux (2).

---

(1) *Comptes rendus*, **173**, 1921, p. 370; R. Fosse et A. Hieulle, *ibid.*, **174**, 1922, p. 39 et 1021; R. Fosse, *ibid.*, **202**, 1936, p. 445.

(2) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1884 et **201**, 1935, p. 993.

Le formol, qui, par oxydation permanganique ammoniacale, peut produire l'acide cyanhydrique, le cyanate d'ammonium et l'urée en proportions considérables, joue le rôle de terme précurseur intermédiaire de ces trois corps dans l'oxydation des substances organiques (³).

Cet aldéhyde, produit constant de l'oxydation d'une foule de dérivés du carbone (⁴), oxydé en présence d'ammoniac, engendre la cyanamide [R. Fosse et P. De Graeve (⁵)]

$$CH^2O + 2NH^3 + O^2 = CN^2H^2 + 3H^2O.$$

Puisque la cyanamide se détruit en milieu permanganique ammoniacal en donnant naissance à l'acide cyanhydrique, à l'acide cyanique et à l'urée, elle est le terme précurseur intermédiaire qui engendre ces trois corps dans l'oxydation du formol, ainsi que le montre le schéma [R. Fosse et P. de Graeve (⁵)]

$$CH^2O \xrightarrow[-2H^2O]{+2NH^3+O^2} CN^2H^2 \xrightarrow{+O} CNH \xrightarrow{+O} CONH \xrightarrow{+NH^3} NH^2CONH^2.$$

1. La présente Note établit que la cyanamide se forme aussi par oxydation ammoniacale de l'aliment carboné que nous consommons le plus abondamment, *le glucose*.

Cette synthèse révèle très vraisemblablement l'origine et le mécanisme de la formation d'importants principes naturels, reproduits artificiellement aux dépens de la cynamide : guanidines, créatine, créatinine, arginine.

Contrairement à ce qui a lieu dans le cas du formol, la cyanamide n'est pas directement précipitable par le nitrate d'argent ammoniacal de la solution contenant les produits de l'oxydation du glucose. Elle ne se trouve donc pas à l'état libre dans nos expériences actuelles, mais sous la forme d'une combinaison encore inconnue.

2. Oxydation du glucose et de l'ammoniac. — Dans un vase en verre pyrex, à paroi mince, refroidi extérieurement par circulation d'eau froide, muni d'un thermomètre et d'un agitateur à ailette pouvant tourner rapidement, contenant : glucose (10^g), ammoniaque concentrée (40^{cm^3}), eau pour obtenir le volume de 200^{cm^3}, introduire en 3 à 4 minutes, en agitant aussi rapidement que possible, du permanganate de potassium pur, finement pulvérisé (40^g). La température s'élève et atteint au maximum 75°. Dès que le

(³) R. Fosse, *Comptes rendus*, **168**, 1919, p. 1164; **169**, 1919, p. 91; *Bull. Soc. Chim.*, 4ᵉ série, **29**, 1920, p. 158-205.

(⁴) R. Fosse, *Comptes rendus*, **202**, 1935, p. 445; *L'Urée*, Paris, 1928, p. 175.

(⁵) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 799.

permanganate est complètement détruit, ajouter de l'azotate de calcium anhydre pulvérisé (25^g), refroidir la mixture brune, épaisse, par de la glace et la centrifuger à 8 ou 9000 tours à la minute.

3. Isolement de la cyanamide. — *Action du nitrate d'argent.* — Tandis qu'au contact de ce réactif, les produits de l'oxydation ammoniacale du formol précipitent directement des flocons jaunes de cyanamide d'argent (impure), ceux du glucose n'en donnent point, dans les mêmes conditions.

La liqueur d'oxydation, déféquée par le nitrate de calcium, additionnée de nitrate d'argent solide, se trouble puis abandonne un précipité blanc, brunissant. Si, après centrifugation, on traite celui-ci, refroidi, par de l'acide nitrique *n* glacé, la liqueur nitrique pourvue de nitrate d'argent et d'ammoniaque, n'abandonne pas de précipité jaune.

Action de l'oxyde d'argent. — Le mélange, à volumes égaux, de solutions équimoléculaires de nitrate d'argent et de potasse *n* ou 2*n*, permet de libérer et d'isoler aisément la cyanamide formée dans l'oxydation du glucose et de l'ammoniaque.

La quantité de précipité argentique jaune, insoluble dans l'ammoniaque, est extrêmement faible ou même nulle, si l'on recherche la cyanamide dans le dépôt produit par l'oxyde d'argent, aussitôt après sa préparation et non chauffé. Elle devient incomparablement plus importante si l'on abandonne le précipité argentique plusieurs jours à lui-même, à la température du laboratoire ou si on le porte quelques minutes à 100°.

Expérience a. — Des tubes à centrifuger pyrex reçoivent : liqueur d'oxydation du glucose et de l'ammoniaque (20$^{cm^3}$), liqueur titrée de nitrate d'argent 2*n* (10$^{cm^3}$), liqueur de KOH 2*n* (10$^{cm^3}$). Après mélange intime, centrifuger; décanter le liquide; laver plusieurs fois à l'eau le dépôt.

Expérience b. — Plonger un tube dans la glace; triturer son contenu avec assez de NO^3H *n* refroidi pour que le mélange soit nettement acide; centrifuger et filtrer dans un vase entouré de glace; alcaliniser par l'ammoniaque : un précipité blanc, plus ou moins teinté de jaune apparaît. Il disparaît si l'on ajoute assez d'ammoniaque concentrée. Après plusieurs heures dans la glace, la solution abandonne quelques flocons volumineux jaune grisâtre. On obtient un corps de la même teinte jaune que la cyanamide pure par dissolution de la substance dans NO^3H *n* froid, addition de NO^3Ag solide, puis d'ammoniaque.

Expérience c. — Placer un troisième tube, 10 minutes au bain-marie bouillant; le refroidir; épuiser son contenu par NO^3H *n*, alcaliniser fortement par NH^3 concentrée la liqueur nitrique : un précipité volumineux jaune de cyanamide d'argent se sépare aussitôt.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur l'activité optique des sérums et des solutions de leurs protéines séparées par la méthode de l'acétone à froid.* Note de MM. **Charles Achard, Augustin Boutaric** et de Mme **Madeleine Roy**.

Nous avons comparé les rotations optiques produites pour les radiations jaunes et vertes du mercure par divers sérums et par les solutions aqueuses des protéines extraites de ces sérums à l'aide de la méthode de l'acétone à froid de M. Maurice Piettre, le volume des solutions étant égal au volume des sérums d'où les protéines étaient extraites. Afin d'obtenir des solutions de protéines parfaitement limpides, on a procédé de la manière suivante : chaque échantillon de l'ensemble des protéines dont nous disposions avait été extrait par M. Piettre d'un volume de sérum égal à 20^{cm^3}; on l'introduisait dans un flacon de 25^{cm^3} et on l'additionnait d'environ 20^{cm^3} d'eau; les protéines se gonflaient et se dissolvaient, mais la solution obtenue était toujours légèrement trouble; elle devenait parfaitement claire par addition de 1^{cm^3} de solution normale de soude qu'on neutralisait aussitôt après par 1^{cm^3} de solution normale d'acide chlorhydrique, et l'on complétait le volume à 25^{cm^3} par addition d'eau; l'addition consécutive de soude et d'acide chlorhydrique revenait en définitive à dissoudre les protéines dans une solution de chlorure de sodium à $3^g,6$ par litre et nous avons vérifié, par des expériences antérieures, que la présence de chlorure de sodium sous de telles concentrations ne modifie en rien l'activité optique des solutions de protéines.

En définitive, nous avons comparé du point de vue de leur activité optique : 1° les sérums ; 2° les protéines extraites de 20^{cm^3} de ces sérums et dissoutes dans un volume de 25^{cm^3} ; la loi de Biot s'appliquant rigoureusement aux solutions de protéines, tout au moins dans les limites des concentrations envisagées, il était facile d'en déduire les rotations optiques ramenées à un volume des solutions protéiniques égal au volume des sérums d'où elles étaient extraites. Les rotations r_1 et r_2 ont été mesurées sur une épaisseur de 10^{cm} pour les radiations jaunes et vertes du mercure ($\lambda_1 = 0^{\mu},079$, $\lambda_2 = 0^{\mu},546$).

Nous avons également étudié les solutions obtenues en diluant de moitié les sérums et les solutions précédentes de protéines dans une solution de soude N/5 de manière à réaliser dans les deux cas un milieu solvant de concentration décinormale en soude; les rotations observées pour un

milieu solvant de concentration décinormale en soude et ramenées par application de la loi de Biot à des concentrations en protéines identiques à celles des sérums, ont été désignées par r'_1 et r'_2 (1).

Les expériences ont porté sur 1° un sérum de taureau manceau de 3 ans (A); 20$^{cm^3}$ de sérum avaient fourni un poids total de protéines égal à 1^g,56; 2° un sérum de bœuf normand de 5 ans (B); 20$^{cm^3}$ de sérum avaient fourni un poids total de protéines égal à 1^g,65; 3° un sérum de bœuf manceau de 4 ans (C); 20$^{cm^3}$ de sérum avaient fourni un poids total de protéines égal à 1^g,81.

Tableau I. — *Comparaison des rotations optiques produites par les sérums et les solutions de leurs protéines* (10^{cm}).

Nature des échantillons.	r_1.	r_2.	r'_1.	r'_2.
	°	°	°	°
A. Sérum	4,10	4,70	6,50	7,20
Protéines extraites	4	4,50	6,40	7
B. Sérum	4,16	4,88	6,80	7,70
Protéines extraites	4,15	4,75	6,70	7,40
C. Sérum	4,74	5,56	6,90	7,80
Protéines extraites	4,75	5,55	6,90	7,80

Le Tableau II donne, pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2, les valeurs absolues des pouvoirs rotatoires moyens (lévogyres) de l'ensemble des protéines sériques provenant des trois sérums examinés dans un milieu solvant constitué par l'eau (ρ_1 et ρ_2) et par une solution décinormale de soude (ρ'_1 et ρ'_2).

Tableau II. — *Pouvoir rotatoire moyen des protéines sériques.*

Provenance des protéines.	ρ_1.	ρ_2.	ρ'_1.	ρ'_2.
A	51,28	57,69	82,05	89,74
B	50,33	57,57	81,21	89,69
C	52,48	61,32	76,24	86,18

Que les protéines soient dissoutes dans l'eau (plus exactement dans une solution de chlorure de sodium à 3^g,6 par litre) ou dans un milieu déci-

(1) Autrement dit, toutes les valeurs des rotations indiquées dans le Tableau I représentent les rotations produites dans diverses conditions par des solutions dont l'unité de volume renfermerait des quantités de protéines égales à celles que contiennent les sérums ou à celles qui en ont été extraites par la méthode à l'acétone.

normal en soude, on voit par le Tableau I que les rotations produites par les sérums ou par les solutions des protéines séparées des sérums à l'aide de l'acétone à basse température peuvent être regardées comme identiques, les faibles écarts constatés étant attribuables aux légères pertes inséparables des manipulations expérimentales et dues notamment à l'entraînement de traces de protéines par les solvants utilisés pour les lavages ([2]).

On peut en déduire :

1° Que l'emploi de l'acétone à froid n'entraîne aucune altération ou dénaturation des protéines, car toute dislocation ou condensation de leurs molécules se traduirait par une variation de l'activité optique. C'est là, certainement, un des arguments les plus convaincants qu'on puisse invoquer pour justifier la méthode de séparation des protéines par l'acétone à froid proposée par MM. Piettre et Vila, développée et étendue ensuite par M. Piettre. Cette constatation, ajoutée à quelques autres signalées antérieurement, nous paraît de nature à éliminer définitivement les craintes qu'on aurait pu avoir concernant l'emploi de l'acétone pour l'extraction des protéines et permet, croyons-nous, d'affirmer qu'aux basses températures préconisées par M. Piettre, l'acétone respecte entièrement l'intégrité des molécules protéiniques;

2° Que dans le sérum les diverses protéines se comportent comme si elles existaient à l'état de molécules séparées agissant chacune pour son propre compte sur le pouvoir rotatoire. C'est ce qui résulte d'une part de l'égalité des rotations optiques du sérum et des solutions de ces protéines ramenées au même volume, d'autre part de l'additivité des rotations optiques fournies par le mélange en proportions quelconques des diverses protéines sériques (albumine, globuline, myxo-protéine) que nous avons constatée directement aux cours de plusieurs séries de mesures.

([2]) Les écarts apparaissent encore comme d'importance moindre si l'on tient compte que le pouvoir rotatoire du sérum n'est pas dû uniquement aux protéines qu'il renferme (M. Paić et V. Deutsch, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 978); après avoir précipité les protéines de sérum de lapin par addition d'un volume égal d'acide acétique N/25 et chauffage en tube scellé 10 minutes à 100° C., ont constaté que le pouvoir rotatoire du sérum déprotéiné varie de 0° à — 0°,16, la valeur moyenne étant — 0°,07.

AVIATION. — *Sur la recherche des avions perdus en mer.*
Note de M. GEORGES CLAUDE.

On sait quels lendemains de cruelle incertitude suivent ces drames de l'aviation où un noble équipage et parfois un Mermoz, gloire du pays et de l'humanité, disparaissent dans les flots jusqu'à ce que d'autres équipages, risquant à leur tour leur vie si le temps est mauvais, aient perdu tout espoir...

J'ai pensé qu'il serait peut-être possible de supprimer, sinon hélas ! ces accidents, du moins la période cruelle qui les suit, en faisant en sorte que l'appareil sinistré écrive lui-même son sort en s'abattant dans l'eau, par la production automatique d'une tache colorée, de grande visibilité et d'une stabilité lui permettant de résister même au mauvais temps.

Certains colorants organiques paraissent posséder un pouvoir colorant suffisant à cet effet, puisqu'ils peuvent teinter d'une façon appréciable 10 millions de fois leur poids d'eau et plus; de tous ceux qui m'ont été procurés, le meilleur paraît être la fluorescéine, si employée déjà dans les recherches hydrologiques.

Grâce au Ministère de la Marine, au Centre des Sous-Marins, au Laboratoire du Centre d'Études et aux Services d'aviation maritime de Toulon, j'ai pu entreprendre à ce sujet quelques essais.

Le premier a été effectué le 19 janvier 1937 par le sous-marin *Thétis*. On a jeté du bord, par mer tranquille, vers la presqu'île de Giens, 1^{kg} de fluorescéine sous sa forme acide, extrêmement peu et très lentement soluble, mélangée à de la poudre de liège qui s'étend à la surface de l'eau; mais la dissolution était si lente que seulement une fraction de $1/5^{e}$ environ de la matière, ajoutée sous forme de sel de soude soluble, a dû être utile.

Cependant, on a formé ainsi une tache irrégulière de 200^{m} environ de diamètre, que les avions ont observée jusqu'à 4^{km} environ. L'observation était surtout facile du côté opposé au Soleil. J'ai moi-même observé la tache en « saucisse »; dès que l'angle visuel atteignait 3 à 4 pour 100, elle tranchait extrêmement par son vert clair sur le bleu de la mer. *La Thétis*, passant en plongée sous la tache après 1 heure et demie, ses hublots à 4^{m} de profondeur, s'est trouvée dans une eau vert intense, révélant une diffusion en profondeur regrettablement rapide; cependant la tache s'est maintenue pendant 3 heures et demie, puis, la mer étant devenue fortement clapotante, elle s'est dissipée.

Ces premiers résultats m'ont montré que, malgré notre infinie petitesse vis-à-vis de la mer, mon espoir n'était pas chimérique. D'autres essais m'ont alors fait voir que la fluorescéine n'est pas exempte d'un défaut que possèdent plus gravement encore d'autres colorants : ses solutions très étendues sont rapidement décolorées par le soleil; une solution à 1/1 000 000e, déjà très colorée, exposée à un pâle soleil d'avril, se décolore en 3 heures.

Il faut donc faire en sorte, dans le dispositif adopté, que la solution colorée *se reconstitue constamment*, et *en surface*, pendant tout le temps désiré. En raison de ce mécanisme d'ailleurs, la tache sera peu sensible au gros temps et le pouvoir colorant très bien utilisé.

Après beaucoup de tâtonnements, je suis arrivé au procédé suivant. De petits cylindres de jonc, de 10 à 12^{mm} de diamètre sur 20^{mm} de long, sont forés d'un trou central de 5^{mm}, dans lequel on cale 0^g,2 de fluorescéine soluble entre deux petits tampons de coton, destinés à freiner la sortie de la fluorescéine. Il est facile d'obtenir une durée de sortie de 12 heures à vitesse sensiblement constante, et l'on peut doubler ce temps en perçant le trou *borgne* et ne mettant qu'un tampon. Cette diffusion est assez lente pour que le filet liquide, pourtant très coloré, qui en résulte, ne descende, en eau calme, que très lentement par gravité, et se mélange facilement à l'eau superficielle s'il y a la moindre agitation.

Le jonc est peu coûteux; des moyens convenables permettraient de faire et de charger des milliers de ces cylindres pour 1 centime à peu près par unité, fluorescéine en plus. J'estime qu'il en faudrait 50000, et 10^{kg} de fluorescéine, pour un avion de la ligne d'Amérique du Sud, beaucoup moins pour les autres.

Mais, si ces joncs étaient libérés d'un coup à la chute de l'avion, ils s'agrégeraient les uns aux autres par attraction, et la tache ne pourrait beaucoup se développer.

Il faut que ces 50000 joncs, répartis par exemple en quatre boîtes, soient libérés de chaque boîte les uns après les autres sur une longue trajectoire. A cet effet, ces boîtes, d'abord bien plus légères que l'eau, sont projetées en surface lors de l'accident avec les flotteurs de liège dont elles sont solidaires. Après un certain temps, percées de quelques trous et lestées dans le bas, elles se remplissent d'eau et coulent au bout de la corde de 0^m,50 à 2^m (différente pour chaque boîte) qui suspend chacune d'elles à son flotteur. Cette corde s'attache intérieurement au fond de la boîte, et en sort à travers le couvercle tronconique par un orifice de 3^{cm} de diamètre. Les mouvements de la corde dans l'orifice, dus à l'agitation du flotteur par l'eau, rompent

continuellement l'obturation de l'orifice par les joncs et les libèrent un à un; ceux-ci, dès qu'ils sont en surface, obéissant plus au courant superficiel et au vent que le flotteur freiné par la boîte, s'en éloignent en une longue traînée, sans trop risquer de s'agglomérer. Les boîtes s'éloigneront aussi les unes des autres d'après la longueur de leurs cordes, en raison de la variation rapide du courant superficiel avec la profondeur. On cherchera à augmenter encore la dispersion en variant le diamètre ou la densité des joncs et leur prise au vent, quitte à charger les plus gros de doses de fluorescéine plus fortes. En principe donc, les quatre traînées, très longues sauf par vent nul, et d'ailleurs élargies par la diffusion, seront continuellement nourries par des milliers de joncs sur une partie de leur longueur, quel que soit l'état de la mer; de plus, cette coloration intense d'une mince couche d'eau superficielle se traduira à chaque vague par de beaux effets de fluorescence, également favorables à la visibilité à distance.

Le 23 avril 1937, ce dispositif a été essayé au large du Cap Sicié par le sous-marin *Le Vengeur*.

On a employé 2^{kg} de fluorescéine soluble, en quatre boîtes de chacune 2500 joncs à deux tampons, mais les effets constatés sont dus seulement aux deux tiers de cette quantité, le troisième tiers imprégnant des cylindres d'une autre constitution, dont l'effet a été fugitif.

A $9^h 40^m$, les boîtes sont mises à l'eau. Quelques rares moutons, mais houle importante. Beau soleil. Pas de brume. Peu de vent. Quelques minutes après, du kiosque du sous-marin (5^m au-dessus de l'eau), la tache encore petite se voit nettement à 500^m.

A $10^h 10^m$, plongée sous la tache, les hublots à 6^m au-dessous de l'eau: on traverse une nappe assez fortement colorée. Cette diffusion rapide en profondeur tient sans doute au 1/3 de fluorescéine rapidement libérée par la mauvaise série de joncs. Au sortir de plongée, la tache agrandie s'aperçoit très bien du kiosque à 2^{km}, malgré l'angle visuel très petit. Des avions l'observent aussi, de tous les azimuts et à différentes hauteurs.

$10^h 54^m$ deuxième plongée : les hublots sont à 12^m sous l'eau ; nous traversons de l'eau peu colorée. Ce semble être la limite de la diffusion verticale à ce moment.

A $11^h 30^m$, revenus en surface, nous côtoyons la tache formée de 4 traînées dont l'ensemble, mesuré par notre vitesse, est limité par un rectangle d'environ 800^m sur 300. Mouillons en rade de Bandol pour déjeuner.

A $13^h 50^m$, retour aux taches. Les moutons ont beaucoup augmenté. L'agitation de la mer est considérée comme supérieure à la moyenne. Les joncs sont surtout concentrés au front de chaque traînée, ce qui est

mauvais et doit tenir en partie à ce que les quatre flotteurs, dont les cordes sont à tort égales, malgré le frein que constitue la boîte qu'ils remorquent, ont une vitesse comparable à celle des joncs. L'inconvénient serait facile à éviter. Taches toujours visibles du kiosque à la même distance de 2^{km} maximum, surtout avec le soleil dans le dos.

A 15^h, la coloration persiste, les cylindres *jettent* toujours; cependant une des traînées faiblit.

$15^h 15^m$. Les autres taches faiblissent.

$15^h 47^m$. Toutes ont disparu, sauf une encore assez visible.

Conclusion. — Pendant 6 heures, les taches, par mer plus agitée que la moyenne, sont restées visibles, de $1^{km},5$ à 2^{km} du kiosque du sous-marin, de 12 à 15^{km} en avion. La surface réelle fortement colorée était de l'ordre de 800^m sur 150. Comme on n'a réellement utilisé que $1/8^e$ de la fluorescéine admissible pour un avion de la ligne Dakar-Natal, il semble que, sans autres perfectionnements, on puisse espérer former des taches d'une surface totale utile double, visibles de 15^{km} pendant 12 ou 15 heures, constituées en général par des traînées de plusieurs kilomètres. Mais il y a des possibilités d'amélioration : par exemple, les joncs pourraient ne commencer à être libérés que quelques heures après la chute, après dissolution d'un bouchon en matière soluble.

Comme on connaît en général approximativement les parages d'un de ces sinistres, il semble donc que, sauf le brouillard et la nuit, le procédé puisse rendre des services.

Il semble aussi que d'autres applications puissent être envisagées. Il n'est pas impossible qu'un avion contraint d'amerrir par grosse mer puisse augmenter ses chances d'être secouru en libérant ses boîtes.

Je remercie les différents Services publics que j'ai mentionnés de leur précieuse collaboration, et je me permets d'espérer que ces essais, pour lesquels je suis peu compétent, seront continués par les services intéressés.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les formules de quadrature à coefficients non négatifs et abscisses équidistantes.* Note [1] de M. SERGE BERNSTEIN.

Considérons les formules de quadrature

$$(1) \qquad \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx = \sum_{i=0}^{n} C_i f(x_i); \qquad x_i = \frac{2i-n}{n}, \qquad C_i \geq 0$$

[1] Séance du 19 avril 1937.

exactes pour tous les polynomes de degré $2l-1$, où l est un nombre entier donné. Je pose le problème de déterminer le nombre $N(l)$, tel que pour toute valeur $n \geqq N(l)$ il existe des formules de la forme (1).

On a d'abord :

Théorème I. — *Si* $\beta_1 < \beta_2 < \ldots < \beta_{l-1}$ *sont les racines de la dérivée* $P'_l(x)$ *du polynome de degré* l *de Legendre relatif au segment* $(-1, 1)$, *il est nécessaire, pour que la formule* (1) *soit possible, que l'on ait*

$$n > \frac{2}{1+\beta_1} > \frac{(l-1)(l+3)}{4}. \tag{2}$$

Il en résulte, en particulier, que *les coefficients de la formule classique de Cotes* (correspondant à $l = [n/2] + 1$), *ne peuvent être tous de même signe, pour aucune valeur de* n *pair à partir de* $n \geqq 8$, *et pour* n *impair à partir de* $n \geqq 11$.

Posons d'autre part ($a > 0$)

$$F(x, a) = (x-1)[P_l(x) + a(x+1)P'_l(x)],$$
$$\Phi(x, a) = (x+1)[P_l(x) + a(x-1)P'_l(x)] = (-1)^{l+1}F(-x, a).$$

Soient $\xi_1 < \xi_2 < \ldots < \xi_l$ et $\eta_1 < \eta_2 < \ldots < \eta_l$ les racines intérieures au segment $(-1, 1)$ de $F(x, a) = 0$ et $\Phi(x, a) = 0$, respectivement, $(\eta_i + \xi_{l-i+1} = 0)$. On vérifie sans peine que

$$-1 < \xi_1 < \gamma_1 < \eta_1 < \ldots < \beta_{k-1} < \xi_k < \gamma_k < \eta_k < \beta_k < \ldots < \gamma_l < \eta_l < 1,$$

où γ_i correspondant à $a = 0$ et β_i correspondant à $a = \infty$ sont les racines respectives de $P_l(x) = 0$ et $P'_l(x) = 0$. De plus, en remarquant que

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d\xi_k}{da} &= \frac{\xi_k^2 - 1}{1 - \xi_k + a[al(l+1)+1](1+\xi_k)} < 0, \\ \frac{d\eta_k}{da} &= \frac{1 - \eta_k^2}{1 + \eta_k + a[al(l+1)+1](1-\eta_k)} > 0, \end{aligned}\right. \tag{3}$$

on voit que, pour a croissant de 0 à ∞, ξ_k décroît de γ_k à β_{k-1} et η_k croît de γ_k à β_k. Il en résulte qu'à chaque valeur de x $(-1 < x < 1)$, il correspond une valeur unique a $(0 \leqq a \leqq \infty)$; tel que x est racine de l'une des équations $F(x, a) = 0$ ou $\Phi(x, a) = 0$. On peut en déduire :

Théorème II. — *Soit*

$$\int_{-1}^{+1} f(x)\,dx = \sum_{i=1}^{m} p_i f(y_i) \qquad (-1 \leqq y_1 < y_2 < \ldots < y_m \leqq 1;\ p_i > 0),$$

une formule de quadrature exacte pour tous les polynomes de degré $2l-1$. *Si* y_i^0 *est la racine voisine de* y_i *(par exemple,* $y_i^0 > y_i$*) satisfaisant à la même*

équation $F(x, a) = 0$ [*ou* $\Phi(x, a) = 0$] *que* y_i, *on a nécessairement* $y_i < y_{i+1} \leq y_i^0$, *le signe d'égalité ayant lieu seulement dans le cas où tous les* y_i *sont racines de la même équation* $F(x, a) = 0$ [*ou* $\Phi(x, a) = 0$].

On peut tirer de là un procédé général de construction de formules de quadrature à coefficients positifs qui, pour le but que nous poursuivons, peut être présenté sous la forme du théorème III.

Théorème III. — *Si les abscisses* y_i *de la formule*

$$\int_{-1}^{+1} f(x)\,dx = \sum_{i=1}^{l-1} p_i[f(y_i) + f(-y_i)] + p_l f(0)$$

applicable à tous les polynomes de degré $2l - 1$ *satisfont aux inégalités*

$$-1 \leq y_1 < \gamma_1 < \ldots < y_{2k} < \beta_k < y_{2k+1} < \gamma_{k+1} < \ldots < 0,$$

et de plus $y_i^0 < y_{i+2}$, *tous les coefficients* p_i *sont nécessairement positifs.*

Si l'on veut obtenir pour les abscisses y_i des valeurs rationnelles avec le même dénominateur M, on posera $y_{i+2} = y_i^0 + \theta_i/M$, où $0 \leq \theta_i < 1$, et l'on devra prendre M assez grand pour que tous ces déplacements successifs soient compatibles avec les conditions du théorème III. En utilisant les équations différentielles (3) et en tenant compte de l'inégalité $1 + \gamma_i > i^2/(l+1)l$, on reconnaît qu'il suffit de supposer $M \geq 4l(l+1)$. Il en résulte que [d'après (2)]

$$(4) \qquad \frac{(l-1)(l+3)}{4} < N(l) \leq 8l(l+1).$$

Quelques perfectionnements techniques apportés à la méthode permettraient de rapprocher les deux bornes trouvées pour $N(l)$. En tous cas, on peut, grâce à (4), déterminer $N(l)$ pour toute valeur donnée de l par un nombre fini d'essais (n'exigeant que des opérations arithmétiques élémentaires).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le chlorure de benzoyle. Cétones aromatiques.* Note [1] de M. **Jean-Baptiste Senderens.**

I. J'ai fait connaître, il y a quelques années, une méthode de préparation des cétones par l'action catalytique de la thorine et de la zircone [2]. La méthode s'applique à toutes les cétones grasses, *symétriques* ou *mixtes* et

(1) Séance du 26 avril 1937.

(2) Cf. J.-B. Senderens, *Ann. Chim. et Phys.*, 8e série, 28, février 1913.

seulement aux cétones *mixtes* aromatiques (³). Par exemple, pour ces dernières, en partant de l'acide benzoïque mêlé à l'acide acétique on a, vers 400°,

$$\begin{matrix} C^6H^5CO\,OH \\ C\;H^3CO\,OH \end{matrix} = C^6H^5COCH^3 + CO^2 + H^2O.$$

Il m'a paru que l'acide benzoïque pourrait être remplacé par le chlorure de benzoyle qui donnerait

$$\begin{matrix} C^6H^5CO\;Cl \\ C\;H^3COO\,H \end{matrix} = C^6H^5COCH^3 + CO^2 + HCl.$$

Dans les deux cas il y aurait formation de propanone

$$2CH^3COOH = CH^3COCH^3 + CO^2 + H^2O.$$

En sorte que, pour 1^{mol} de chlorure de benzoyle comme pour 1^{mol} d'acide benzoïque, il faudrait employer 3^{mol} d'acide acétique et la réaction devrait s'écrire

$$C^6H^5COCl + 3CH^3CO^2H = C^6H^5COCH^3 + CH^3COCH^3 + HCl + 2CO^2 + H^2O.$$

II. *Mélanges de* C^6H^5COCl *et d'acides forméniques.* — On sait qu'au contact de l'air toujours plus ou moins humide, le chlorure de benzoyle se transforme en acide benzoïque et acide chlorhydrique.

Au contraire, dans un flacon *hermétiquement fermé*, le même chlorure se conserve indéfiniment sans altération. Il n'en n'est plus ainsi pour un mélange de chlorure de benzoyle et d'acides forméniques *livrés purs* qui remplissent un pareil flacon. Au bout d'un certain temps, des cristaux apparaissent qui envahissent peu à peu tout le liquide.

C'est ainsi qu'un mélange de chlorure de benzoyle (1^{mol}) et d'acide acétique cristallisable (3^{mol}), remplissant un flacon bouché à l'émeri et abandonné à la température du laboratoire, a commencé dès le troisième jour à déposer des cristaux blancs qui ont augmenté les jours suivants. En ouvrant le flacon il s'est dégagé d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique.

On aurait pu supposer la réaction

$$C^6H^5COCl + CH^3CO^2H = HCl + \underset{\text{(Ac. benzoylacétique)}}{C^6H^5COCH^2CO^2H}.$$

(³) Du moins lorsque le carbonyle est lié directement au noyau aromatique, comme pour les acides benzoïque et toluique, car les acides phénylacétique et phénylpropionique donnent des cétones symétriques (cf. *loc. cit.*).

Mais ces cristaux, chauffés dans un ballon à distiller, ont donné un liquide bouillant à 116°-120° (acide acétique), après quoi le thermomètre est monté directement à 245°-250°, et tout a distillé à cette température; le distillat s'est solidifié à 120°. C'était l'acide benzoïque qui, dans les cristaux, était imprégné d'acide acétique. Quant au chlorure de benzoyle, qui bout à 198°, il avait complètement disparu. L'acide benzoïque et HCl ne pouvaient provenir que de l'intervention de l'eau

$$C^6H^5COCl + H^2O = C^6H^5CO^2H + HCl.$$

Cette eau, qu'on ne saurait attribuer à l'humidité de l'air, qui n'avait pas d'accès dans le flacon, n'a pu être fournie que par l'acide acétique. De fait, un acide CH^3CO^2H préparé à partir de l'anhydride ne réagit pas sur le chlorure de benzoyle dans un flacon à l'abri de l'air.

Les mélanges de C^6H^5COCl et des acides propionique, butyrique, valérianique livrés purs par le commerce ont donné également à froid des cristaux d'acide benzoïque en proportion plus ou moins grande et après un temps plus ou moins long, selon la quantité d'eau qu'ils renferment, en opérant toujours à l'abri de l'air.

III. *Chlorure de benzoyle et thorine.* — Sur la thorine, disposée dans trois nacelles chauffées dans un tube de pyrex au four électrique, j'ai dirigé les vapeurs de chlorure de benzoyle. La décomposition de C^6H^5COCl s'est manifestée vers 370° par un dégagement de gaz qui est devenu abondant à 400° et qui brûlait avec une flamme à peu près incolore. Ce gaz se composait de

$$CO^2 = 40\ \%; \qquad H^2 = 60\ \%.$$

Il s'était produit aussi du HCl retenu par l'eau d'un flacon laveur et du charbon déposé dans les nacelles et sur les parois du tube.

J'ai constaté que cette décomposition avait lieu en l'absence de la thorine, par la chaleur seule, mais plus difficilement et à une température plus élevée.

IV. *Chlorure de benzoyle et acides forméniques.* — Les vapeurs de ces mélanges donnent avec la thorine, aux températures de 400°-450°, la cétone aromatique mixte et la cétone symétrique grasse mêlées, comme on devait s'y attendre, aux produits de destruction du chlorure de benzoyle.

Par exemple, avec le mélange de C^6H^5COCl (1^{mol}) et d'acide butyrique (3^{mol}), on recueille vers 450° un liquide chargé de HCl et distillant comme il suit :

$< 150°$	28 %	Butyrone
160-170	25	Acide butyrique
170-220	6	
220-230	32	Phénylpropylcétone

Le gaz recueilli se composait de

$$CO^2 = 60 \%, \quad H^2 = 40 \%.$$

Dans les nacelles s'était déposé du charbon qui avait diminué progressivement l'activité de la thorine.

Avec l'acide acétique et le C^6H^5COCl, le gaz se dégage vers 300°. C'est du CO^2 sans HCl, et le liquide recueilli est de la propanone, ce qui montre que l'acide acétique est seul catalysé. A partir de 400° HCl apparaît ainsi que l'acétophénone.

Il résulte de ce qui précède que, si la formation des cétones aromatiques mixtes à partir de C^6H^5COCl peut, au point de vue théorique, présenter quelque intérêt, elle ne saurait pratiquement constituer une méthode de préparation comparable à celle qui est fondée sur l'emploi des acides aromatiques.

GÉOLOGIE. — *Sur la question de la Chaîne calédonienne au Groenland septentrional.* Note [1] de M. **Lauge Koch.**

Au cours des années 1916-1918 et 1920-1923, j'ai entrepris des voyages dans les régions de la côte septentrionale du Groenland. J'ai eu l'occasion d'y créer les bases topographiques, stratigraphiques et tectoniques, permettant de définir une unité tectonique alors nouvelle que l'on appelle maintenant couramment la chaîne calédonienne de l'extrême-nord du Groenland. Nathorst [2] avait admis en 1911 la possibilité d'une continuation des chaînes calédoniennes de la Scandinavie et du Spitzberg dans les régions en question; mais de grands territoires étaient alors inexplorés et les plissements connus [3] étaient considérés en partie comme huroniens

---

[1] Séance du 26 avril 1937.

[2] *Bull. of the Geol. Instit. of Upsala*, 10, p. 261-416, 97 fig., Taf. XIV et XV; Upsala, 1910.

[3] H. V. Feilden et C. E. de Rance, *Quart. Journ. Geol. Soc. London*, 34, p. 556-567, pl. XXIV; London, 1878; O. B. Bøggild, *Grönland. Handb. d. region Geologie*, 4, Abt. 2a, 38 pages, 6 fig.; Heidelberg, 1917 (publiée pendant mon séjour au Groenland septentrional).

en partie d'âge indéterminé. Les nouvelles investigations permettaient d'interpréter toute la zone comme *une seule unité tectonique*. Depuis lors il n'a plus été fait d'observations géologiques dans cette région jusqu'en 1933 lorsque j'en survolai la partie orientale. En 1934, M. Frebold a mis en doute [4] l'âge calédonien de cette chaîne et en 1935, assisté par dix autres personnes, il est allé plus loin en affirmant que mes travaux à ce sujet n'étaient pas originaux, mais empruntés à M. Böggild [5]. Pour quiconque connaît la littérature sur ce sujet, cette dernière affirmation ne peut se défendre, de sorte que je n'insisterai pas.

Je laisserai de côté ici les raisons déterminant *l'unité* de la chaîne, mais je résumerai quelques points qui sont en faveur de *l'âge calédonien* des plissements principaux :

1° *L'âge des couches plissées.* — Dans l'avant-pays, au sud de la chaîne, j'ai constaté une série allant de la partie haute de l'Antécambrien (Groenlandien) au Gotlandien, dont j'ai décrit les différents niveaux [6]. Ces séries peuvent être poursuivies dans la région plissée. Des fossiles ont en outre été récoltés en différents endroits dans des couches fortement redressées. Les matériaux constitutifs de la chaîne consistent donc en une série allant de l'Antécambrien supérieur au Gotlandien.

2° *Couches plus récentes que le plissement.* — Dans des régions affaissées, surtout dans les terres de Grant et de Grinnell, on trouve des couches plus ou moins horizontales reposant en discordance sur les séries plissées et en partie métamorphisées, profondément décapées. Ces couches ont livré des fossiles du Permien moyen [7].

3° *Traces de mouvements qu'on peut dater stratigraphiquement.* — A différents niveaux de l'échelle stratigraphique on peut constater des traces de mouvements qui peuvent être fixés assez exactement dans la série de l'avant-pays. Le premier mouvement se fait sentir par une

---

[4] HANS FREBOLD, *Medd. fra Dansk geol. Foren.*, 8, Hft 4, p. 301-326, 1 carte, 1 tabelle, 1 pl.; Copenhague, 1934.

[5] O. B. BØGGLID, RICHARD BØGVAD, KAREN CALLISEN, HANS FREBOLD, HELGE GRY, KNUD JESSEN, VICTOR MADSEN, A. NOE-NYGAARD, CHRISTIAN POULSEN, ALFRED ROSENKRANTZ, CURT TEICHERT, *Medd. fra Dansk Geol. Foren.*, 8, p. 497-511; Copenhague, 1935.

[6] *Medd. fra Dansk geol. Foren.*, 5, n° 17, p. 1-78, 1 carte, 1 pl., 12 fig.; Copenhague, 1920; *Amer. Journ. Science*, 9, 1925, p. 271-285, 5 fig.; *Medd. om Grönl.*, 73, II, p. 205-320, 8 fig.; Copenhague, 1929.

[7] LAUGE KOCH, *A Day in North Greenland*, *Geografiska Annaler*, 1935 (Publication en l'honneur de Sven Hedin).

lacune avec discordance entre le Groenlandien et le Cambrien. Un second correspond à une lacune entre le Cambrien et l'Ordovicien ([8]). De très forts changements de niveaux atteignant plusieurs centaines de mètres d'amplitudes se remarquent à plusieurs reprises pendant le Gotlandien jusque dans l'avant-pays. Enfin, dans le Ludlow et se continuant probablement dans le Downtonien ([6]), la sédimentation prend un caractère de plus en plus arénacé et devient une sorte de Flysch. Ces sédiments correspondent donc à de fortes déformations dans la chaîne pendant le Gotlandien supérieur; ils se sont probablement continués au commencement du Dévonien. On ne sait pas encore quand le métamorphisme s'est produit; des observations pétrographiques des sédiments du Ludlow donneront peut-être la réponse sur cette question. La région a été exondée depuis lors jusque dans les temps permiens. L'érosion a alors pénétré dans les parties profondes de la chaîne.

M. **Guido Castelnuovo** fait hommage à l'Académie d'un Volume intitulé *Memorie scelte*, qui contient un choix de ses travaux publiés à l'occasion de son Jubilé scientifique.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Académicien libre en remplacement de M. *Jean Charcot*, décédé.

Le nombre de votants étant 54,

M. Louis Martin	obtient	40	suffrages
M. Camille Gutton	»	12	»
M. Jacques Duclaux	»	2	»

M. **Louis Martin**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

([8]) Lauge Koch, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 829-831.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Differential Systems*, by Joseph Miller Thomas.
2° D. Bois. *Les Plantes alimentaires chez tous les Peuples et à travers les Ages. Histoire, Utilisation, Culture.* Volume IV. *Les plantes à boissons* (présenté par M. L. Blaringhem).

GÉOMÉTRIE. — *Sur une propriété des corps convexes de l'espace à n dimensions.* Note de M. **Paul Vincensini.**

1. Dans cette Note je montre que, pour tout corps convexe C de l'espace euclidien à n dimensions, dont la surface frontière S (à $n-1$ dimensions) possède, en chaque point, $n-1$ rayons de courbure principaux, la largeur est déterminée dans toute direction *par la connaissance de la somme des* $2(n-1)$ *rayons de courbure principaux en deux points opposés quelconques de* S.

Nous appellerons *points opposés* deux points en lesquels les hyperplans tangents sont parallèles.

Réciproquement, la connaissance, pour un corps convexe, de la largeur dans toute direction, entraîne celle de la somme des rayons de courbure en un couple quelconque de points opposés de sa surface frontière.

En appliquant le résultat obtenu aux corps de largeur constante, on obtient, pour ces corps, une propriété caractéristique, généralisant la propriété suivant laquelle, les courbes orbiformes du plan admettant en chaque point un rayon de courbure déterminé, sont caractérisées par le fait que la somme des rayons de courbure en deux points opposés est constante.

2. Nous nous appuierons sur les propriétés des domaines vectoriels des corps convexes ([1]), et sur une proposition de M. Favard ([2]).

Considérons, dans l'espace à n dimensions, les surfaces convexes

---

([1]) P. Vincensini, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 761.
([2]) J. Favard, *Bull. Ac. Belgique*, 5e série, 19, 1933, p. 74.

fermées admettant en chaque point $n-1$ rayons de courbure principaux $r_1, r_2, \ldots, r_{n-1}$. Soit ω l'image sphérique d'un point quelconque d'une telle surface. Le problème qui consiste à voir si la connaissance, sur la sphère image, d'une fonction symétrique élémentaire quelconque des rayons principaux $F_m(\omega) = \Sigma r_{i1} r_{i2} \ldots r_{im} (m \leqq n-1)$ détermine la surface à une translation près, n'a, jusqu'à présent, reçu de solution que dans trois cas particuliers. M. W. Süss a montré que la surface est déterminée dans le cas où $m = n-1$, et M. Favard a étendu le résultat aux cas $m = n-2$ et $m = -1 \left[F(\omega) = \sum_{n-1} r_i\right]$.

3. Soit S une surface convexe fermée, douée en chaque point de $n-1$ rayons de courbure principaux. Désignons par $H(\omega)$ la fonction d'appui de S; ω est l'image sphérique d'un point quelconque M de S, et H la distance du centre O de la sphère image (supposé à l'intérieur de S) à l'hyperplan tangent en M, comptée positivement suivant $\overrightarrow{O\omega}$.

Nous supposerons ici H analytique, mais la seule hypothèse nécessaire est l'existence de $n-1$ rayons de courbure principaux.

Considérons S comme la frontière d'un corps convexe C, et soit D le domaine vectoriel de C, centré en O [nous désignerons par D la frontière du domaine]. La fonction d'appui de D est $\mathcal{H}(\omega) = H(\omega) - H'(\omega)$, H' étant la distance algébrique du point O à l'hyperplan tangent à S au point M' opposé à M. Si $\Delta_2 H$ est le paramètre différentiel du deuxième ordre de H relatif au ds^2 de la représentation sphérique de S, la somme des $n-1$ rayons de courbure $r_1, r_2, \ldots, r_{n-1}$ de S en M est

$$\sum_{n-1} r_i = \Delta_2 H + (n-1) H; \tag{1}$$

de même, la somme des $n-1$ rayons de courbure au point opposé M' est

$$\sum_{n-1} r'_i = -\Delta_2 H' - (n-1) H'. \tag{2}$$

La somme des $n-1$ rayons de courbure de D au point μ correspondant à M (même image sphérique) est

$$\sum_{n-1} \rho_i = \Delta_2 \mathcal{H} + (n-1) \mathcal{H}. \tag{3}$$

Si l'on a égard à la propriété de distributivité par rapport à l'addition

du paramètre différentiel Δ_2, (1), (2) et (3) montrent que

$$\sum_{n-1} r_i + \sum_{n-1} r'_i = \sum_{n-1} \rho_i; \tag{4}$$

d'où ce résultat : *La somme des rayons de courbure principaux, en deux points opposés quelconques d'une surface convexe fermée, est égale à la somme des rayons principaux au point correspondant de son domaine vectoriel.*

4. Supposons dès lors que l'on connaisse la somme des $2(n-1)$ rayons principaux de S en deux points opposés quelconques $\left(\sum_{n-1} r_i + \sum_{n-1} r'_i\right)$. Soit $F(\omega)$ la fonction qui exprime cette somme sur la sphère image. $F(\omega)$ est aussi la somme des $n-1$ rayons de courbure principaux du domaine vectoriel D au point correspondant. Ce domaine étant convexe, le résultat de M. Favard s'applique : D *est déterminé à une translation près*. Or, dans toute direction, la largeur d'un corps convexe est égale à la moitié de celle de son domaine vectoriel. Il en résulte que la connaissance de $F(\omega) = \sum_{n-1} r_i + \sum_{n-1} r'_i$ *entraîne celle de la largeur de* S *dans toute direction.*

Réciproquement, si l'on connaît la largeur de S dans toute direction, on connaît D, donc $\sum_{n-1} \rho_i$, *et par suite aussi, d'après* (4), *la somme* $\sum_{n-1} r_i + \sum_{n-1} r'_i$.

5. Appliquons le résultat précédent au cas où S est de largeur constante d. D est une sphère de rayon d, et l'on a $\sum_{n-1} \rho_i = (n-1)d$. (4) donne alors $\sum_{n-1} r_i + \sum_{n-1} r'_i = (n-1)d = \text{const.}$, d'où cette propriété : *La somme des* $2(n-1)$ *rayons principaux d'un corps convexe de largeur constante de l'espace à n dimensions en deux points opposés est constante.*

La propriété précédente est *caractéristique* des surfaces frontières des corps de largeur constante.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la régularisation des fonctions.* Note de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Jacques Hadamard.

En reprenant les notations de ma Note [1] concernant le principe de régularisation, on voit immédiatement que, si

$$f_1 \subset \Phi \quad \text{et} \quad f_2 \subset \Phi \quad \text{et si} \quad \omega_1(t) > \omega_2(t+\alpha)$$

[ou $\omega_1(t) = \omega_2(t+\alpha)$ lorsque cette dernière quantité est $+\infty$; α est une constante], l'inégalité $f_2(x) \geqq f_1(x) + \alpha x$ entraîne l'inégalité $\Omega_{f_2}^{\omega_2}(t+\alpha) \geqq \Omega_{f_1}^{\omega_1}(t)$. Mais, en vertu du théorème IV de la Note citée, on peut énoncer la proposition suivante :

Théorème I. — *Si $f_2(x) \geqq F_{f_1}^{\omega_1}(x) + \alpha x$ pour $x \geqq x_0$, où $F_{f_1}^{\omega_1}$ est la régularisée de f_1 par rapport à $\omega_1(t)$, et si $\omega_1(t) > \omega_2(t+\alpha)$, on a $\Omega_{f_2}^{\omega_2}(t+\alpha) \geqq \Omega_{f_1}^{\omega_1}(t)$ pour $t \geqq t_0$ (si $x_0 = 0$, $t_0 = -\infty$). Cette inégalité a donc lieu aussi lorsqu'on suppose seulement $F_{f_2}^{\omega_2}(x) \geqq F_{f_1}^{\omega_1}(x) + \alpha x$. Si $f_1 \subset \Phi_1$ et $f_2 \subset \Phi_1$, on peut poser dans l'hypothèse : $\omega_1(t) \geqq \omega_2(t+\alpha)$.*

Le théorème fondamental de la théorie est l'inversion de ce théorème. Il est évident que les deux inégalités

$$\Omega_{f_2}^{\omega}(t) \geqq \Omega_{f_1}^{\omega_1}(t+\alpha), \qquad \omega_2(t+\alpha) > \omega_1(t)$$

n'entraînent nullement l'inégalité $f_2(x) \geqq f_1(x) + \beta x$, où β est une constante. Par contre une telle inégalité a lieu, dans les conditions précitées entre les fonctions régularisées. Voici le théorème en question :

Théorème II. — *Si $\omega_2(t+\alpha) > \omega_1(t)$ [ou $\omega_2(t+\alpha) = \omega_1(t)$, si $\omega_1(t) = \infty$] et si $\Omega_{f_2}^{\omega_2}(t+\alpha) \geqq \Omega_{f_1}^{\omega_1}(t)$ pour $t \geqq t_0$, on a pour $x \geqq x_0$*

$$F_{f_2}^{\omega_2}(x) \geqq F_{f_1}^{\omega_1}(x) + \alpha x.$$

Si $f_1 \subset \Phi_1$, $f_2 \subset \Phi_1$ on peut poser dans l'hypothèse $\omega_2(t+\alpha) \geqq \omega_1(t)$.

Autrement dit, la circonstance suivante se présente : par l'intermédiaire de la fonction ω_1 (respectivement ω_2) on fait correspondre à $f_1(x)$ [respectivement à $f_2(x)$] la fonction $\Omega_{f_1}^{\omega_1}(t)$ [respectivement $\Omega_{f_2}^{\omega_2}(t)$]. Une inégalité liant f_1 à f_2 conduit à une inégalité liant $\Omega_{f_1}^{\omega_1}$ à $\Omega_{f_2}^{\omega_2}$, la réciproque n'a pas lieu pour les fonctions f_1, f_2, mais elle a lieu pour *leurs régularisées*, respectivement par rapport à ω_1 à ω_2. Autrement dit les régularisées possèdent une propriété qui se traduit par un théorème d'un caractère tauberien, les fonctions f étant quelconques (appartenant à Φ).

---

(1) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 400.

Remarquons que, si $\omega(t)$ est une fonction croissante, continue, prenant, lorsque $-\infty < t < \infty$, toutes les valeurs positives, telle que $t\omega(t) \to 0$ lorsque $t \to -\infty$ et telle que $\int_{-\infty}^{a} \omega(t)\,dt < \infty$ $(a < \infty)$, on a, en posant

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\omega^{-1}(x)} t\,d\omega(t) = x\omega^{-1}(x) - \int_{-\infty}^{\omega^{-1}(x)} \omega(t)\,dt,$$

où $\omega^{-1}(x)$ désigne la fonction inverse de $\omega(t)$ [si $t = \omega^{-1}(x)$, $x = \omega(t)$], pour toute fonction $\omega_0(t) \geqq \omega(t)$

$$\Omega_f^{\omega_0}(t) = -\int_{-\infty}^{t} \omega(s)\,ds.$$

Les théorèmes que nous venons d'énoncer permettent alors d'énoncer le théorème suivant :

Théorème III. — *Si $f \subset \Phi$, et si $\omega_1(t) > \omega(t+k)$, où $\omega(t)$ jouit des propriétés que nous venons de préciser, et où k est une constante, la condition nécessaire et suffisante pour qu'on ait*

$$-\int_{-\infty}^{t+\gamma} \omega(s)\,ds \geqq \Omega_f^{\omega_1}(t) \qquad (t \geqq t_0).$$

est que

$$\int_{-\infty}^{\omega^{-1}(x)} t\,d\omega(t) \geqq F_\varphi^{\omega_1}(x) + \delta x \qquad (x \geqq x_0,\ \delta = \text{const.}).$$

En posant dans ce qui précède $\omega(t) = e^t$, on voit que la condition nécessaire et suffisante pour que $-\Omega_f^{\omega_1}(t) > e^{t+\gamma}$, $(t \geqq t_0)$ où $\omega_1(t) > e^{t+k}$, est qu'il existe une constante δ telle que

$$x\log x \geqq F_f^{\omega_1}(x) + \delta x \qquad (x \geqq x_0).$$

Soit, par exemple, $\{m_n\}$ une suite de nombres positifs et posons

$$S(r) = \max_{0 \leqq n \leqq r} \frac{r^n}{m_n},$$

autrement dit, en posant $t = \log r$, on a

$$-\log S(r) = \Omega(t) = \min_{0 \leqq n \leqq e^t} (\log m_n - nt),$$

c'est-à-dire que l'on a

$$\Omega(t) = \Omega_\varphi^{\omega}(t), \quad \text{où} \quad \varphi(n) = \log m_n, \quad \varphi(x) = \infty \quad \text{pour} \quad x \neq n$$
$(n$ entier positif), et où $\omega(t) = e^t$.

On voit d'après ce qui précède que la condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une constante α telle que $S(r) > e^{\alpha r} (r > r_0)$, est que l'on ait $\sqrt[n]{m_n^{(\text{exp.})}} = O(n)$, où $m_n^{(\text{exp.})}$ est définie par l'égalité $m_n^{(\text{exp.})} = e^{F_\varphi^\omega(n)}$, où $F_\varphi^\omega(x)$ est la régularisée de la fonction $\varphi(x)$ qu'on vient de définir, par rapport à la fonction $\omega(t) = e^t$. Or la condition $S(r) > e^{\alpha r}$ est précisément celle qui donne la condition nécessaire et suffisante pour que toutes les fonctions de la classe $|f^{(n)}(x)| < m_n$ $(n = 0, 1, \ldots; a \leqq x \leqq b)$ soient analytiques. Elle intervient aussi dans la théorie de la meilleure approximation.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur la méthode de cyanuration dans l'exploitation de l'or.* Note de M. **Radu Badesco**, présentée par M. Jacques Hadamard.

M. Gh. Vanci m'a fait connaître une série de problèmes sur la méthode de cyanuration dans l'exploitation de l'or et je me propose d'en donner ici les solutions mathématiques. Le minerai d'or, réduit en poudre au moyen d'un concasseur, est mélangé au cyanure de sodium ou de potassium avec un procédé qui varie suivant l'installation, et l'on extrait ensuite très facilement l'or qu'il contient. Le tout est de maintenir en présence le minerai et le cyanure pendant un temps T_0 jugé nécessaire à une complète cyanuration, T_0 dépendant du perfectionnement de l'installation.

Examinons ce procédé dans le cas où l'on introduirait, avec un débit constant a [1], le mélange de minerai et de cyanure dans un *seul* tank d'agitation V (en anglais *Conditioners and agitators*) rempli d'avance du même mélange. Comme, dans ces tanks, on peut mélanger très rapidement, au moyen d'une hélice à axe vertical, les deux mélanges (mélange a introduit et mélange V contenu), nous supposerons que ce mélange *se fait instantanément*. Nous verrons ensuite sortir du vase un nouveau mélange avec le même débit a. Introduisons maintenant le mélange a dans V pendant un temps T; quelle est la quantité de mélange qui sort du vase après y être restée un temps déterminé $\mathcal{T}$ depuis le début de l'opération? Pour résoudre ce problème, divisons l'intervalle de temps (0, T) en m intervalles élémentaires égaux, et le volume V en n volumes élémentaires au moyen du débit $a.T/m$ que nous introduisons dans V pendant chaque

(1) Dans l'unité de temps.

temps élémentaire T/m. De V, il sortira pendant le même intervalle T/m, la quantité $a.T/m$ se composant de $1/(n+1)$ du mélange $a.T/m$ introduit, et $1/(n+1)$ du mélange contenu par V, ceci en vertu de l'hypothèse faite plus haut. Dans V, il en restera $n/(n+1)$ de chacune de ces quantités. Désignons maintenant par a_i la quantité de mélange a restée dans V pendant i temps élémentaires T/m et qui y a été introduite pendant un seul intervalle T/m. Nous avons le tableau suivant pour les quantités de mélanges a et V sorties du vase.

Après le temps T/m,

$$a_1 \frac{T}{m} + \frac{V}{n+1} = a \frac{T}{m};$$

après le temps $2T/m$,

$$a_1 \frac{T}{m} + a_2 \frac{T}{m} + \frac{nV}{(n+1)^2} = a \frac{T}{m};$$

. . . .

après le temps mT/m,

$$a_1 \frac{T}{m} + a_2 \frac{T}{m} + \ldots + a_m \frac{T}{m} + \frac{n^{m-1}V}{(n+1)^m} = a \frac{T}{m};$$

d'où nous déduisons par addition

$$(1) \qquad \sum_{i=0}^{m} (m-i) a_{i+1} \frac{T}{m} + V \sum_{i=1}^{m} \frac{n^{i-1}}{(n+1)^i} = aT.$$

En désignant maintenant par $a(t)$ la quantité de mélange a restée dans V le temps t et qui sort au moment t même, et tenant compte de la relation $V/na = T/m$ qui existe entre m et n, par un passage à la limite (m infini), nous obtenons l'équation intégrale simple

$$(2) \qquad \int_0^T (T-t)\,a(t)\,dt + V\left(1 - e^{-\frac{aT}{V}}\right) = aT,$$

d'où l'on tire par deux dérivations la fonction inconnue $a(t)$

$$(3) \qquad a(t) = \frac{a^2}{V} e^{-\frac{at}{V}},$$

discontinue pour $t = 0$, car elle doit être nulle pour cette valeur de t. La formule (2) nous donne les quantités de mélange a et V restées dans V au plus le temps $\mathfrak{T}$ et qui sont sorties durant toute l'opération

$$(4) \qquad \frac{a^2}{V} \int_0^{\mathfrak{T}} (T-\mathfrak{T})\, e^{-\frac{a\mathfrak{T}}{V}}\, d\mathfrak{T}, \quad V\left(1 - e^{-\frac{a\mathfrak{T}}{V}}\right).$$

La formule (2) met en évidence les quantités totales de mélanges a et V sorties du vase.

Le second problème qui se pose est de savoir dans quelles conditions et pendant combien de temps T il faudra effectuer notre opération pour que la quantité de mélange sortant de V, après y être restée au plus T_0 heures, soit inférieure à aK T, avec $K < 1$? Nous avons l'inégalité

$$(5) \qquad \int_0^{T_0} (T - t) a(t)\, dt + V\left(1 - e^{-\frac{aT_0}{V}}\right) < aKT$$

qui s'écrit sous la forme

$$(6) \qquad T\left[K - 1 + e^{-\frac{aT_0}{V}}\right] \geqq T_0 E^{-\frac{aT_0}{V}}.$$

Le premier membre ne peut être positif que si le débit a est inférieur à $\theta . V/T_0$, θ étant la racine positive de l'équation $K = 1 - e^{-x}$.

Pour $K = 1/3$, $T_0 = 24$ heures et $V = 1$ tonne, on doit avoir $a > 16^{kg},9$ à l'heure et $T \geqq 540$ heures. C'est là un débit trop faible et un temps T trop long pour que le coût de l'exploitation soit négligeable.

Il est à remarquer que la relation (2) permet aussi le calcul de l'or extrait par cette méthode.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *L'étoile triple spectroscopique* 113 *Hercule*. Note [1] de M. **Raymond Tremblot**, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'étoile 113 Hercule [2] présente, d'après le *Draper Catalogue*, des caractères spectroscopiques accusant l'existence de deux composantes de types G_0 et A_3. Il s'agit effectivement d'un système en mouvement rapide, dont les éléments orbitaux suivants, calculés par Wilson [3] :

$$P = 245,3 \text{ jours}, \qquad k = 16,00 \text{ km/sec},$$
$$T = 2419805,0, \qquad \frac{m_2^3 \sin^3 i}{(m_1 + m_2)^2} = 0,102,$$
$$\omega = 169^\circ,5, \qquad a \sin i = 53,58 . 10^6 \text{ km},$$
$$e = 0,12, \qquad V_0 = -23,2 \text{ km/sec},$$

représentent avec une excellente précision l'ensemble des mesures de vitesse radiale effectuées sur les raies de la composante G_0 à l'observatoire Lick.

---

[1] Séance du 26 avril 1937.

[2] Magnitude visuelle, 4,56; type spectral, $G_0 + A_3$; d'après le *Draper Catalogue*, plus vraisemblablement $G_5 + A$, la sous-classe A_3 étant très incertaine.

[3] Wilson, *Lick Observatory Bulletin*, 7, 1913, p. 107.

Les masses des étoiles géantes de type G n'étant mesurables que dans des cas exceptionnels, nous avons cherché à obtenir quelques valeurs de la vitesse radiale de la composante A_3, dans les conditions les plus favorables pour la détermination du rapport des masses. Le spectrographe utilisé à cet effet, comportant quatre prismes de crown assurant une déviation moyenne de 180°, a été monté en juillet 1936 sur le télescope de $0^m,81$ de la station astrophysique de Haute-Provence, de l'Observatoire de Paris. La dispersion est de 22 Å par millimètre pour la raie [K], la région spectrale photographiée s'étendant de 3800 à 4450 Å.

L'aspect des spectrogrammes diffère de celui des étoiles de type G par le faible contraste des raies métalliques, dont le dessin est de moins en moins accusé vers l'ultraviolet. La large bande [H] du calcium présente un aspect normal, tandis que la raie [K] est généralement semblable à celle d'une étoile de classe A. Ces particularités s'expliquent facilement par la superposition des rayonnements d'une étoile de type G_0 ou G_5 et d'une autre, moins brillante, de type A. La forte absorption du rayonnement du corps principal dans les bandes [H] et [K] laisse apparaître celui de l'autre composante, qui ne présente qu'une raie étroite dans la seconde région, interprétation confirmée par l'étude de la structure de ces bandes au moyen d'un microphotomètre enregistreur de Moll.

Cette raie [K[constitue ainsi le seul repère permettant une mesure certaine de la vitesse radiale de la seconde composante, quelques clichés ayant cependant fourni une valeur à peu près concordante à partir de la raie [H]. La série de Balmer n'est pas observable dans l'ultraviolet.

Dix-huit mesures de vitesse radiale, effectuées de juillet à septembre 1936 sur les raies de la composante G_0, n'accusent aucun écart systématique avec les éléments cités plus haut, basés sur des observations antérieures à 1913. La position de la raie [K] montre qu'on doit l'attribuer à la composante A, mais le désaccord des mesures et les changements rapides d'aspect ne peuvent s'expliquer dans l'hypothèse d'un système binaire. Plusieurs clichés la montrent d'ailleurs double, celui du 2 août accusant au contraire une structure très fine. Les valeurs suivantes des vitesses radiales résultent de la mesure des trois meilleurs clichés :

Date.	Composante G_0.	Obs.	Calc.	Composante A_3 (raie [K]).	
	h m	km/sec.			
1936. Juillet 26......	22.26	−42,6	−38,0	+13	large
» Août 2.........	22.46	−38.4	−39,9	−17	fine
» Août 8.........	21.55	−41,4	−40,8	−41	+59

Ces premiers résultats s'accordent avec l'hypothèse d'un système triple, le rapport $m_1 + m_2/M$ étant voisin de 2. On sait que les étoiles du type A sont très fréquemment doubles spectroscopiques, avec des périodes de un à quelques jours. Dans cette interprétation, les deux composantes et le centre des masses du système à courte période décrivent des orbites dont les grands axes sont très inégaux, de sorte que le mouvement de l'étoile principale, étudié jusqu'ici, est très sensiblement elliptique; mais il s'agit vraisemblablement d'un cas non dépourvu d'intérêt du problème des trois corps. De nombreuses mesures et l'emploi d'un spectrographe plus dispersif seront nécessaires pour son étude complète.

M. Luyten a mesuré récemment trois spectrogrammes à grande dispersion de l'étoile β Capricorne ([4]) obtenus au Mont Wilson ([5]). Les caractères spectroscopiques de cet astre présentent quelques analogies avec ceux de 113 Hercule, la vitesse radiale déduite des raies [H] et [K] accusant de rapides variations. Un spectrogramme à faible dispersion, obtenu en Haute Provence en 1934, confirme entièrement ses conclusions. Ici certains faits, comme l'existence d'une forte raie H_ε suivant les déplacements de celles de la composante G_0, ne sont guère explicables, mais, s'il s'agit d'un autre système triple, le troisième corps n'étant pas assez lumineux pour apparaître sur les spectrogrammes, son étude, beaucoup plus facile avec un pouvoir dispersif moyen, peut présenter un grand intérêt pour la Mécanique céleste.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement de l'air à des vitesses supérieures à celle du son par des trous de très petit diamètre.* Note ([1]) de M. **Léon Agostini**, présentée par M. Marcel Brillouin.

Les lois de l'écoulement supersonique ont été jusqu'à présent étudiées avec des orifices dont le diamètre est au moins de l'ordre du millimètre. On peut penser que si le diamètre du trou n'est plus très grand devant le libre parcours moyen, les phénomènes moléculaires pourront, sinon se substituer entièrement, tout au moins se superposer aux phénomènes molaires.

([4]) Magnitude visuelle 3,25, type spectral $G_0 + A_0$, double spectroscopique, avec une période de 1378 jours et une fonction de masses de 1,13 ʘ.

([5]) Luyten, *Publications of the Astronomical Society of Pacific*, 48, 1936, p. 172.

([1]) Séance du 12 avril 1937.

J'ai donc été amené à rechercher pour quelles valeurs relatives du diamètre et du libre parcours moyen se fait la transition éventuelle, et par quels phénomènes elle peut se manifester. Pour cela j'ai fait écouler dans l'atmosphère, à travers des trous de différents diamètres percés en mince paroi, de l'air comprimé. L'existence des vitesses supersoniques a été décelée par la photographie des stries, dues à la structure périodique du jet, signalée pour la première fois par Parenty ([2]).

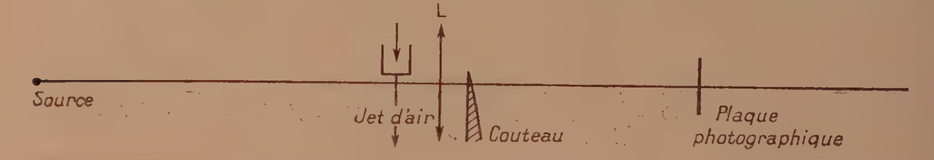
On sait qu'Emden ([3]) a lié la longueur d'onde λ du phénomène stationnaire obtenu au diamètre d du trou et aux pressions amont et aval P et p par la relation empirique

$$\lambda = 0,87\, d \sqrt{\frac{P}{p} - 1,89}.$$

Établie pour de gros orifices, cette formule donne un terme de comparaison pour le comportement des trous de diamètres plus petits.

Les trous utilisés, percés dans une pièce massive de maillechort ont un profil conique permettant de les considérer comme établis en paroi mince; leurs diamètres s'échelonnent entre 3 et 50 centièmes de millimètre.

Les photographies du jet gazeux ont été obtenues par la méthode classique des rayons aberrants convenablement modifiée. La principale difficulté était d'éliminer la lumière diffractée par la paroi dans laquelle est percé le trou; cette élimination a été faite par un choix convenable du couteau utilisé pour cacher l'image de la source. Les rayons diffractés par le bord d'un écran rectiligne placé devant une lentille coupent en effet le plan focal suivant une droite perpendiculaire à ce bord; l'emploi d'un couteau



rectiligne dirigé suivant cette droite élimine donc la lumière diffractée. L'emploi de ce procédé et d'un montage n'utilisant qu'une lentille au lieu des deux habituelles pour former l'image de la source et l'image de l'objet a permis d'obtenir d'excellentes photographies avec les jets émis par des orifices ne dépassant pas 3 centièmes de millimètre de diamètre.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, **8**, 1896, p. 5; **12**, 1897, p. 289.
([3]) *Annalen der Physik*, **69**, 1899, p. 264.

Le montage à deux lentilles présentait l'inconvénient de donner une grande importance aux défauts du verre de la première lentille.

Le diamètre apparent de la source n'intervient pas dans la définition de l'image finale, mais seulement, à éclairement égal du jet, dans la brillance de cette image, brillance qui diminue lorsque croissent les dimensions de la source (dans mes expériences un arc utilisant l'effet Beck).

1° Pour tous les trous employés la relation d'Emden s'est trouvée sensiblement vérifiée pour les fortes pressions.

2° Aux pressions voisines de la valeur critique théorique [4] les stries caractéristiques du régime supersonique disparaissent pour des valeurs d'autant plus élevées du rapport P/p que le diamètre est plus faible : 2,20 pour un diamètre de $0^{mm},06$, 2,10 pour $0^{mm},1$, 1,95 pour les diamètres de $0^{mm},2$ et $0^{mm},5$.

3° Tant que les stries subsistent la relation d'Emden continue à être vérifiée. Il semble donc que le jet passe brusquement du régime supersonique à un régime subsonique. Une étude du débit au voisinage de la valeur critique montrera si cette hypothèse se vérifie.

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude d'un écoulement d'air au voisinage immédiat d'une paroi. Application à l'étude des qualités des ailes d'avion.* Note [1] de M. **Louis Sackmann**, présentée par M. Henri Villat.

La méthode dont nous allons exposer le principe et donner les premiers résultats expérimentaux joue en aérodynamique un rôle équivalent à la méthode de l'iode utilisée en hydrodynamique et que nous avons déjà rapportée ici [2].

A. Principe. — Un filet fluide chimiquement actif et passant au voisinage d'une paroi convenablement sensibilisée produira une réaction chimique accompagnée d'un changement de couleur, si les affinités chimiques sont correctement choisies. Le filet d'exploration inscrira alors sur la surface une trace indiquant la direction locale du courant fluide.

---

[4] C'est-à-dire correspondant au passage du régime supersonique au régime subsonique. On sait, d'après Saint-Venant, que pour les trous de diamètre supérieur ou égal à 1^{mm}, ce passage se produit lorsque le rapport P/p des pressions amont et aval est égal à 1,9.

[1] Séance du 19 avril 1937.

[2] L. Sackmann, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1018.

Il s'agit de concilier, en vue de l'application de ce principe, les points de vue suivants :

1° *Point de vue aérodynamique.* — La réaction entraînant le virage colorimétrique ne doit pas modifier le degré de rugosité de la paroi.

2° *Point de vue chimique.* — En vue d'une réaction rapide nous nous sommes adressé, pour la sensibilisation de la paroi, aux *indicateurs colorés*, le filet contenant un réactif gazeux (acide ou base).

3° *Point de vue des mesures.* — Les traces obtenues doivent être stables et correspondre exactement au phénomène d'écoulement sans déformation et sans diffusion.

B. Résultats. — Nous avons mis en œuvre et contrôlé le principe expérimental que nous venons d'énoncer en utilisant des obstacles divers; les réactifs ont été injectés



Photographie de l'extrados de l'aile en régime de perte de vitesse.

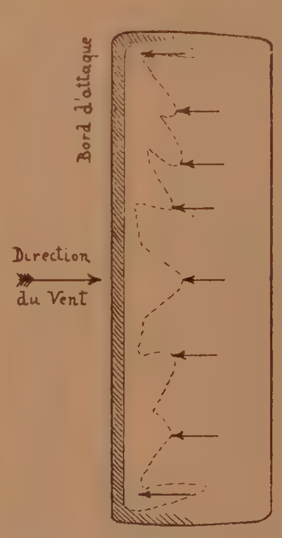


Schéma. — Les flèches sur l'extrados indiquent les positions des injecteurs.

dans le sillage, l'obstacle coloré préalablement s'est trouvé décoloré dans toute la région du sillage.

Au point de vue aérodynamique, l'état de la surface n'est en rien modifié.

Au point de vue chimique, les difficultés résident dans la préparation des colorants et la production des filets d'exploration (nous donnerons ailleurs les détails d'application pratique).

Au point de vue des mesures : 1° *Contrôle.* — Nous avons tout d'abord vérifié que

les lignes de séparation obtenues sont stables et n'évoluent pas dans le temps. Nous avons également contrôlé que les réactifs ne produisent aucune action secondaire susceptible d'entraîner un déplacement de la ligne de séparation.

2° *Mesures : Étude du cylindre.* — Nous avons ainsi matérialisé, situé et photographié les lignes de décollement sur un cylindre de révolution et nous avons mesuré l'angle de décollement $\theta = 81^\circ \pm 1^\circ$ (vitesse du vent $V = 22$ m/sec, nombre de Reynolds $\mathcal{R} = 26000$). Les lignes de décollement (génératrices du cylindre) sont très nettes et parfaitement définies, on peut les situer à quelques 1/10e de millimètre près.

Étude des ailes d'avion. — Nous avons essayé une maquette d'aile (profil Göttingen, 433; nombre de Reynols, 88000).

La figure ci-contre représente les résultats obtenus pour une incidence où l'aile se trouve en perte de vitesse ($i = 15^\circ$).

On sait que la diminution brusque des qualités de sustentation de l'aile est liée à une modification complète du régime d'écoulement à l'extrados ([3]) et que la ligne de décollement notamment, est portée très en avant vers le bord d'attaque. La méthode des indicateurs colorés permet de situer très exactement ce décollement. L'enregistrement nous donne également ce résultat surprenant : la ligne de décollement reste rectiligne et extrêmement nette, malgré le caractère particulier de l'écoulement à l'extrados.

Nous publierons prochainement une étude détaillée de l'aile, conduite en faisant varier l'angle d'incidence, en régime normal et en régime de perte de vitesse.

C. Conclusion. — La méthode des indicateurs colorés, qui permet d'obtenir instantanément (la réaction est en effet très rapide, durant moins d'une seconde), avec toutes ses singularités, la trace d'un écoulement d'air sur un obstacle de forme quelconque, pourra servir en particulier dans les cas suivants :

1° étude du décollement et des sillages;
2° étude des phénomènes non permanents;
3° étude des surfaces rugueuses;
4° étude de la perte de vitesse d'une aile;
5° étude des tourbillons marginaux;
6° étude générale des interactions (raccords).

([3]) L. Sackmann, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1019.

MÉCANIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur l'injection interne de l'essence dans un moteur à explosion.* Note [1] de MM. **André Labarthe** et **Alexandre Ponomareff**, présentée par M. Henri Villat.

Le mélange du combustible et du comburant dans un moteur à essence se faisant généralement dans un carburateur, on peut imaginer un mode différent de pulvérisation du combustible.

Des expérimentateurs ont réalisé l'injection d'essence dans la tuyauterie d'admission au moyen d'une pompe et d'un injecteur. Si l'on place cet injecteur sur la culasse du moteur à essence, on peut introduire à chaque cycle le combustible pulvérisé dans le cylindre même du moteur. On peut ainsi envisager deux modes de fonctionnement des moteurs à injection d'essence : *injection interne* correspondant à l'injection dans le cylindre et *injection externe* correspondant à l'injection dans la tuyauterie d'admission.

Ces nouveaux modes de carburation suppriment les pertes d'essence pendant le balayage dans les moteurs à deux temps et rendent possible le balayage dans le cycle à quatre temps qui permet de réduire la fatigue thermique et d'accroître le coefficient de remplissage.

L'automaticité, c'est-à-dire la valeur la plus convenable du rapport air-essence a tous les régimes, et surtout la répartition du combustible dans plusieurs cylindres du moteur, réalisée d'une manière imparfaite par le carburateur, peuvent être réglés dans ces deux cas par le contrôle mécanique du débit des pompes.

Le givrage et le danger de retour de flamme, qui dans l'application à l'aéronautique sont une source d'accidents, disparaissent dans le cas de l'injection interne.

Le but de la présente Note est de préciser certaines caractéristiques de l'injection interne. Celle-ci peut être réalisée durant la phase d'aspiration ou durant la phase de compression. Pour réaliser ces études, nous avons établi, sur un moteur à compression variable tournant à régime élevé, une culasse spéciale équipée d'un dispositif d'injection et portant en un point donné une bougie d'allumage. La première expérimentation fut la comparaison des conditions de marche du moteur en réalisant l'injection d'essence durant différents instants de l'aspiration et de la compression. Les résultats obtenus permettent de dire que la pression moyenne effective maxi-

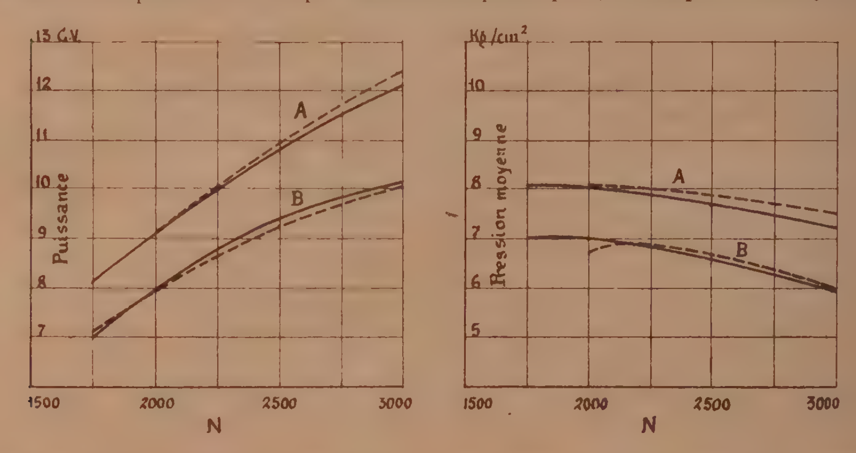
(1) Séance du 19 avril 1937.

mum a été obtenue lorsqu'on réalisait le début de l'injection au milieu de la phase d'aspiration, et la consommation la plus avantageuse lorsqu'on effectuait cette injection durant la première partie de la phase d'aspiration. L'injection durant le temps de compression a montré que ce calage permettait, pour un combustible et un taux de compression donnés, de diminuer les tendances à la détonation. Si le problème de l'injection dans un moteur Diesel ne peut être résolu que par une étude parallèle des conditions de la pulvérisation, de l'orientation et de la pénétration des jets ainsi que de celle du mouvement en masse de l'air dans une chambre de combustion de forme déterminée, l'expérience nous a montré que le problème analogue de l'injection interne de l'essence est encore plus complexe par suite de la fixité du point d'allumage. Les conditions de combustion du mélange air-essence sont fort différentes dans un tel type de moteur, car une part importante du mélange peut être encore à l'état de gouttelettes quand la combustion débute. L'adaptation du jet d'une forme déterminée à une culasse possédant un ou plusieurs dispositifs d'allumage peut modifier le processus de combustion.

Pour les instants d'injection que l'expérimentation a révélés les plus satisfaisants dans le moteur expérimenté, on a effectué une série d'essais qui ont permis de déterminer la variation de la puissance et de la consommation en fonction de la vitesse de rotation en maintenant constante la richesse du mélange explosif. Cette richesse a été déterminée au moyen de l'analyse chimique quantitative des gaz d'échappement et par la mesure électrique de leur teneur en hydrogène. Ces résultats sont représentés par la courbe A du premier graphique.

Les mêmes essais ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales en munissant le moteur d'un carburateur normal (même graphique, courbe B). Ces expériences comparatives des conditions de fonctionnement des deux modes de carburation ont permis de conclure que l'injection interne de l'essence permettait de réaliser une augmentation de puissance massique et de pression moyenne efficace correspondante variant entre 12 pour 100 et 17 pour 100. Cet avantage est d'autant plus sensible que la vitesse de rotation du moteur est plus élevée et les mouvements en masse du carburant plus accentués. La culasse du moteur expérimenté, ainsi que le dispositif d'injection, n'étant pas particulièrement favorable à l'injection interne d'essence, il est vraisemblable que ces résultats pourront être encore améliorés. Les premiers essais ont montré une amélioration de la consommation spécifique d'environ 7 pour 100. Toutes ces comparaisons

ont été établies en maintenant constantes les conditions de réfrigération du moteur, la température de l'huile, la pression et la température de l'admission. La température et la pression atmosphériques, ainsi que l'état hygro-



métrique de l'air étaient sensiblement les mêmes pour les essais comparés. Les divers relevés de diagrammes effectués par la méthode photo-cathodique ont montré une diminution de la tendance à la détonation dans le cas de l'injection. Ces considérations thermodynamiques sont confirmées par le fait que l'avance à l'allumage, pour la même richesse et le même régime de rotation, est presque la même pour l'injection interne que pour la carburation préalable, mais donne dans le cas de l'injection interne une pression efficace plus élevée.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la viscosité des couches superficielles monomoléculaires.* Note de MM. **D. G. Dervichian** et **Maurice Joly**, présentée par M. Jean Perrin.

Une surface d'eau est partagée en deux compartiments renfermant des films monomoléculaires d'une même substance, mais à des concentrations superficielles différentes. Si l'on pratique une ouverture dans la paroi qui sépare les deux compartiments, le fluide à deux dimensions s'écoule de l'un dans l'autre; le débit variant évidemment avec la largeur du canal, mais aussi avec la différence de pression.

Nous avons recherché dans quelle mesure une viscosité superficielle de la substance étalée intervient dans la résistance à l'écoulement.

L'adaptation de la méthode des écoulements capillaires à ce phénomène à deux dimensions est possible grâce à une modification de l'appareil de Marcellin-Guastalla ([1]). Le canal est constitué par deux lames de mica aux bords bien rectilignes fixés à un bâti en duralumin, rigide, mais très léger de façon que les lames étant posées à plat sur l'eau, le tout puisse flotter. Le parallélisme et la distance des bords sont réglés et mesurés une fois pour toutes au microscope avec une précision supérieure au 1/50e de millimètre. Dans le cas de canaux d'une largeur supérieure à 5mm, la position des lames de mica est déterminée par 4 tiges verticales fixées à un « pont » mobile. Un système de vis de rappel permet de régler l'écartement qu'on peut évaluer à 1/10e de millimètre près à l'aide d'un vernier. Le compartiment des pressions supérieures comprend une partie étroite qui constitue une jauge dans laquelle se déplace un piston dont les mouvements, commandés par une vis de rappel, peuvent être appréciés, grâce à un index à 1/4 de millimètre près. C'est la bandelette de la balance de torsion qui sépare les deux compartiments. Elle est reliée aux bords du cadre et du canal par des fils de soie vaselinés et suspendue à un fil d'acier dont le couple de torsion permet d'apprécier le 1/40e de dyne.

On maintient la différence de pression constante pendant toute la durée de l'écoulement, soit par compression à l'aide du premier piston soit en produisant une détente à l'aide d'un second piston qui se déplace dans le compartiment des pressions inférieures. Nous déterminons la quantité de substance écoulée en mesurant *sous la même pression absolue*, les surfaces initiales et finales S_1 et S_2 de la couche dans le compartiment de pression supérieure. Le quotient de la différence $s_1 - s_2$ par le temps t de l'écoulement donne le débit superficiel Q.

Lois générales de l'écoulement. — En étudiant différents films liquides, on vérifie que pour chaque valeur D de largeur du canal, le débit superficiel est proportionnel à la différence de pression Δp et inversement proportionnel à la longueur L du canal (nous avons fait varier Δp de 1 à 11 dynes et L de 2 à 16cm pour des valeurs de D allant de 0,66 à 13mm). Ceci permet de définir un *débit réduit* $q = QL/\Delta p$, débit qui serait relatif à un canal de 1cm de longueur et une différence de pression de 1 dyne/cm. Cette grandeur est connue avec une précision de l'ordre de 5 pour 100.

A titre de comparaison, nous avons examiné une couche solide de trimyristine. Il n'y a plus écoulement visqueux ; la proportionnalité du débit à la

---

([1]) J. Guastalla, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 241.

chute de pression et à l'inverse de la longueur du canal ne se vérifie plus; il y a laminage et brisure de la couche. La rigidité du film peut empêcher l'équilibre de s'établir au-dessous d'un certain seuil de pression et il arrive que le débit ne soit plus une fonction croissante du diamètre du canal. Les débits observés sont de 1000 à 2000 fois plus petits que dans le cas des films liquides.

Variation du débit en fonction du diamètre. — Le tableau suivant donne les valeurs du débit superficiel réduit obtenues avec des couches fluides de quatre subtances différentes et pour des diamètres différents du canal. La tribenzoïne a été étudiée sous une pression absolue de 2,5 dynes/cm, les trois autres corps à 5 dynes.

	Débit réduit QL/P.					
Corps. D(mm)...	0,66.	1,17.	2,6.	4.	6.	13,3.
Acide stéarique sur HCl N/100 (état fluide).	0,055	0,22	1,1	3,2	7,5	22
Acide oléique sur HCl N/100.............	0,095	0,32	1,4	3,7	9,0	22
Trioléine sur eau distillée................	0,110	0,35	1,5	3,6	9,4	23
Tribenzoïne sur eau distillée..............	0,160	0,46	1,8	4,2	10,1	23

La résistance à l'écoulement provient, d'une part, des forces qui s'exercent entre molécules à l'intérieur même de la couche et dans son plan (viscosité propre de la substance étalée) et, d'autre part, du frottement sous la couche, entre celle-ci et le support et entre les couches successives à l'intérieur de l'eau. L'influence de la viscosité propre de la couche se fera donc surtout sentir dans les canaux étroits. C'est bien ce que révèle l'examen des chiffres du tableau. On constate qu'à mesure que la largeur croît, la viscosité propre de la couche devient négligeable, les débits tendent vers les mêmes valeurs, indépendamment du corps étudié.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la valeur de la méthode microscopique pour l'étude de la structure des dépôts électrolytiques.* Note de M. **Pierre Jacquet**, présentée par M. Georges Urbain.

D'après G. I. Finch et A. L. Williams [1], la structure cristalline des dépôts électrolytiques ne peut être étudiée complètement par l'examen microscopique. Selon eux, les conclusions que l'on tire de cette étude, surtout en ce qui concerne la continuité du réseau cristallin de la cathode

(1) *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 564.

dans le dépôt, doivent être confirmées par les spectres de diffraction électronique. Ce point de vue a été combattu par D. J. Macnaughtan et A. W. Hothersall (²), mais leurs arguments reposent sur l'observation des coupes perpendiculaires au support, tandis que Finch et Williams examinent les surfaces elles-mêmes avant et après électrolyse.

J'ai montré (³) que l'examen microscopique de ces surfaces permet de préciser le type de structure de plusieurs dépôts, mais pour cela il est essentiel, et cette condition n'est pas remplie dans le travail signalé au début, que la surface cathodique initiale soit parfaitement lisse et brillante afin d'éviter toute hétérogénéité physique, et de pouvoir mettre nettement en évidence les plus faibles modifications apportées par le dépôt. Au moyen de la technique déjà décrite (³), j'ai étudié la continuité cristalline d'un certain nombre de dépôts minces sur une cathode de cuivre. Après l'observation microscopique, le dépôt est recouvert de cuivre électrolytique épais (obtenu en solution de sulfate acidifiée, avec 1 ampère par décimètre carré); si l'examen d'une section normale à la surface montre que ce deuxième dépôt reproduit et prolonge la structure cristalline de la cathode en cuivre, c'est que le premier dépôt mince reproduit lui-même le réseau de cette cathode.

1° Lorsque le dépôt mince se forme en *dessinant* dans tous ses détails la *structure interne* de chacun des cristaux du support (celle-ci étant observable après polissage et attaque anodiques (⁴), la continuité cristalline est parfaite. On observe ces phénomènes avec le cuivre déposé en bain de sulfate acidifié et dans des limites de densité de courant assez larges; avec le cuivre, l'argent et le cadmium déposés en bains de cyanures, à des densités de courant inférieures à la valeur limite correspondant à l'apparition de la décharge des ions hydrogène. L'épaisseur de ces dépôts est comprise entre $0^{mm},001$ et $0^{mm},008$, mais la formation des dépôts les plus épais peut introduire de nouveaux facteurs provenant, par exemple, de l'évolution de la solution dans la couche cathodique.

2° Les dépôts de cuivre, argent, cadmium en solutions de cyanures et de nickel en solution de sulfate, avec des densités de courant correspondant à une décharge importante des ions hydrogène, ne reproduisent jamais la structure interne des cristaux du support; mais avec les dépôts très minces

---

(²) *Met. Ind., London*, 50, 1937, p. 468

(³) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 172.

(⁴) P. Jacquet, *Bull. Soc. Chimique de France*, 5ᵉ série, 3, 1936, p. 705.

on observe quelquefois la conservation de la forme générale des grains. On obtient des résultats analogues avec le cuivre déposé en bain de sulfate acidifié sur une cathode recouverte d'une couche d'adsorption de protéine. Ces dépôts sont toujours microcristallins, et empêchent toute continuité de la structure du support dans le deuxième dépôt (cuivre épais).

3° Le cuivre (en solution de cyanure) et le nickel (en solution de sulfate) déposés avec une très faible décharge des ions hydrogène reproduisent partiellement la structure interne de certains cristaux de la cathode. Le fait que dans le deuxième dépôt (cuivre épais) la forme générale de ces cristaux est respectée mais que leur orientation est toujours perpendiculaire à la cathode, tend à prouver que le dépôt mince est formé de petits cristaux ayant pour origine les centres actifs du réseau cristallin non bloqués par l'hydrogène. Sur d'autres grains du support, d'ailleurs en majorité, la structure est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent.

4° Quelle que soit la densité du courant, le cuivre (en solution de cyanure) et le nickel (en solution de sulfate) ne reproduisent jamais la structure interne des cristaux du support si, pendant l'électrolyse, la cathode a été sortie plusieurs fois de la solution. Ces dépôts sont microcristallins, et la continuité cristalline est toujours absente.

Conclusion. — Ces expériences montrent qu'au point de vue de la continuité on doit attacher une importance particulière à la structure intracristalline du support. Lorsqu'il est effectué dans des conditions convenables, l'examen microscopique de la surface peut mettre en évidence de faibles variations dans la structure des dépôts. Cette méthode permet en outre l'exploration totale de la cathode, pratiquement irréalisable si l'on emploie la diffraction des électrons.

OPTIQUE. — *Sur l'observation du phénomène de Sagnac avec une source éclairante non entraînée.* Note de MM. **Alexandre Dufour** et **Fernand Prunier**.

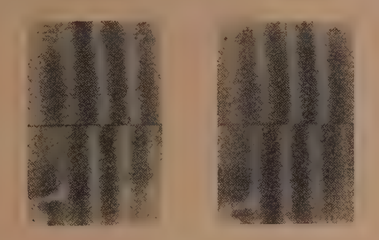
Dans le montage habituel de l'interféromètre tournant de Sagnac, la source lumineuse, et l'observateur qui repère les positions des franges, sont tous deux solidaires du disque qui entraîne l'appareil. Nous nous sommes proposé de réaliser le remplacement de la source précédente par une source lumineuse n'appartenant pas au système tournant, et de recher-

cher si cette nouvelle disposition expérimentale ne modifiait pas la grandeur du phénomène de Sagnac pour l'observateur entraîné par le disque en rotation.

L'appareil qui nous a servi est du même type que celui de Sagnac, mais la glace séparatrice des faisceaux interférents occupe le centre du disque. Le diamètre du plateau mobile a été porté à 1^{m}. L'aire limitée par les parcours optiques atteint 28^{dm^2}, ce qui permettait de compter sur un phénomène de Sagnac de l'ordre du dixième de frange en lumière bleue et pour une vitesse angulaire d'un tour par seconde.

L'illumination du circuit optique par une source lumineuse ne participant pas à la rotation de l'interféromètre, est réalisée sous la forme d'éclairs se produisant une fois par tour, et dont la durée, variable avec la vitesse, est restée de l'ordre de 10^{-5} seconde. Cette durée, faible par rapport au temps mis par le disque pour faire un tour, est cependant très supérieure au temps de parcours de la lumière dans l'interféromètre.

Pour obtenir, dans ces conditions, une impression acceptable sur la



plaque photographique entraînée, nous avons utilisé une source de lumière blanche et des plaques panchromatiques. La durée de pose a pu être réduite à quelques minutes pour chaque sens de rotation.

Afin de pouvoir effectuer des comparaisons, nous avons aussi réalisé des photographies de l'effet Sagnac avec le montage habituel, en ayant soin de conserver la même espèce de source lumineuse et les mêmes plaques, mais en modifiant la durée de l'expérience pour obtenir des impressions photographiques comparables dans les divers cas.

Les spécimens donnés ici à titre d'indication, représentent, agrandis quatre fois, deux des clichés originaux obtenus quand la vitesse de rotation atteignait environ quatre tours par seconde.

Le cliché de gauche précise l'effet Sagnac, observé quand la source est entraînée. Le cliché de droite montre la grandeur de cet effet quand la

source éclairante est maintenue fixe dans le laboratoire. On voit que le décalage des franges est sensiblement le même dans les deux clichés.

Les mesures ont montré que, dans un cas comme dans l'autre (source entraînée ou non), la valeur trouvée pour l'effet Sagnac subissait des variations accidentelles atteignant, dans certaines déterminations, 15 pour 100 de la valeur moyenne, de sorte qu'on doit considérer un nombre suffisant d'observations si l'on veut espérer une bonne approximation. La cause de ces variations accidentelles se trouve vraisemblablement dans les modifications irrégulières des chemins optiques des rayons des faisceaux, modifications résultant des remous produits dans l'air ambiant par la rotation de l'appareil. Quand une précision plus grande sera nécessaire, il y aura donc lieu de placer l'interféromètre tournant dans une atmosphère à pression réduite.

En résumé, pour l'observateur entraîné avec l'interféromètre, l'effet Sagnac reste pratiquement de même valeur, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre, que la source éclairante participe ou qu'elle ne participe pas au mouvement de rotation de l'appareil. Mais la technique particulière indiquée ici présente l'intérêt de permettre l'utilisation de l'interféromètre tournant dans des conditions expérimentales différentes de celles de Sagnac.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption du protoxyde d'azote à l'état liquide*. Note de M. **Boris Vodar**, présentée par M. Charles Fabry.

J'ai mesuré quantitativement l'absorption de N^2O liquide dans l'ultraviolet sous 2^{cm} d'épaisseur, par la photométrie photographique; les pertes de lumière par réflexion ont été éliminées en étalonnant par rapport à l'eau ou en utilisant deux épaisseurs différentes; on a vérifié que l'eau n'absorbe pas dans le domaine ultraviolet utilisé. Les deux procédés conduisent à des coefficients d'absorption identiques; une vérification directe, sur un corps plus facile à manipuler (acétone) confirme ce résultat.

La méthode employée permet de travailler avec n'importe quel gaz liquéfié. La cuve comporte quatre faces parallèles mais non normales à l'axe; entre les deux premières on a fait le vide; la deuxième et la troisième (distantes de 2^{cm}), la troisième et la quatrième (distantes de 1^{cm}), délimitent deux volumes indépendants, où l'on peut faire le vide ou condenser du liquide; dans ce cas, les faces plongent dans le liquide, il ne reste pas de gaz sur le chemin optique. Derrière la quatrième face se trouve un petit espace

rempli d'hydrogène, et fermé par un miroir normal à l'axe; le tout est entièrement soudé; la présence d'hydrogène permet de refroidir facilement la quatrième face.

La lumière de la source traverse verticalement un miroir semi-aluminé à 45°, descend dans la cuve qui est à peu près verticale, remonte après réflexion sur le miroir du fond, et se réfléchit à angle droit sur le miroir semi-aluminé. Toute lumière n'ayant pas traversé le liquide (réfléchie sur les faces) est déviée et ne pénètre pas dans le spectrographe, le très léger déplacement latéral qui se produit lorsqu'on change d'épaisseur ne saurait gêner les mesures, parce que le miroir du fond est un peu plus large que le faisceau.

La cuve est soudée à un appareil à distiller dans le vide à trois étages. Après étalonnage sur l'eau, on vide la majeure partie de l'eau par aspiration dans un récipient auxiliaire; on dessèche en pompant par l'intermédiaire d'un piège à air liquide, et en chauffant fortement la cuve. Puis on condense le gaz à *l'état liquide* en plongeant la cuve dans un cryostat. Lorsqu'on étudie deux épaisseurs, on évapore le liquide et on en condense une autre épaisseur. Après évaporation de l'eau ou du gaz liquéfié, il ne reste aucun dépôt sur les faces, si les liquides sont rigoureusement propres. Le pouvoir réflecteur de notre miroir ne change pas avec la température.

On a constaté que le gaz est anhydre et pur, et donne des résultats constants s'il a été distillé trois fois dans le vide et *très lentement*, sans ébullition. On règle la vitesse en plongeant plus ou moins le piège d'où l'on distille dans un vase de Dewar; on emploie l'air liquide pour les deux premières distillations (le gaz se condense à l'état solide); la dernière se fait directement dans la cuve, les gaz devant être liquéfiés pour éviter les bris par dilatation. Cette dernière distillation est très lente, de 4 à 10 heures pour 10^{g} de gaz. Le gaz étudié n'existe à l'état liquide qu'entre — 90°,8 et — 89°,5, sous la pression atmosphérique; on le condense sous une pression de l'ordre de $1^{atm},5$.

Le cryostat est formé de deux vases de Dewar, placés l'un dans l'autre; entre les deux vases on verse de l'azote liquide; le vase intérieur renferme un cylindre de cuivre pour uniformiser les températures, une résistance chauffante, et un régulateur rempli de pentane (construit de telle sorte qu'on puisse facilement ajuster la température à telle valeur que l'on veut). Un bain liquide d'éther de pétrole est nécessaire pour hâter les distillations et éviter l'action des courants d'air venant de l'extérieur.

Les coefficients d'extinction sont les suivants :

Longueur d'onde.....	2275.	2300.	2325.	2350.
—82°,5...........	0,37	0,23	0,14	0,09
86°,5...........	0,29	0,20	0,13	0,09

Malgré le faible écart de 4° il est certain que l'absorption varie avec la température.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Contraste entre les lois de la variation thermique du pouvoir rotatoire magnétique dans les cas des nitrates de manganèse et de gadolinium d'une part, des nitrates de cérium, néodyme, praséodyme, d'autre part.* Note de M. **H. Ollivier**, présentée par M. Pierre Weiss.

A la série des mesures faites [1] sur la variation thermique du pouvoir rotatoire magnétique spécifique G et de son inverse f, j'ai pu ajouter, entre autres, des mesures relatives à des nitrates paramagnétiques dissous. Le nitrate a généralement été préféré au chlorure, l'ion NO^3 étant bien moins actif que l'ion chlore. La lumière habituellement employée a été la lumière verte du mercure, produite par un arc Cotton. On s'est tenu aussi loin que possible des régions de forte absorption.

Les propriétés optiques (absorption, dispersion) sont l'un des facteurs essentiels du phénomène magnétooptique, mais d'autres facteurs interviennent. Les sels paramagnétiques forment plusieurs groupes.

I. Le premier groupe comprend notamment les sels céreux, très actifs [2] et les sels ferreux. f varie, en fonction de la température absolue T, suivant une loi linéaire, qui est analogue à la *loi de Weiss* pour le paramagnétisme. A ce groupe appartiennent encore les corps suivants, cités à titre d'exemples.

Nitrate de praséodyme (échantillon commercial; titre de la solution $\tau = 0{,}3818$). Rotations *négatives*, grandes, variant rapidement avec T. Le phénomène ressemble beaucoup à celui des sels céreux. La courbe représentant les variations de f est remarquablement linéaire de 0° à 80° C.

$-18\,f = 21{,}5 + T$ ($\Theta = -21°{,}5$ abs. est l'analogue d'un point de Curie virtuel).

Nitrate de néodyme (échantillon commercial; titre de la solution $\tau = 0{,}410$).

---

[1] Cf. notamment H. Ollivier, *Bull. Soc. fr. de Physique*, 4, 1933, p. 136 S; 5, 1934, p. 145 S; 6, 1935, p. 113 S; 7, 1936, p. 148 S; *Livre jubilaire de M. Marcel Brillouin*, p. 384 (avec renvois bibliographiques aux publications de MM. Becquerel, Dupouy, Haenny, Ladenburg, de Mallemann, Pillai, Roberts, Scherer et d'autres savants).

[2] Dupouy, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 646; Haenny, *Thèse de Paris*, 1936 et *passim*.

Bien que rose, la solution est très transparente pour la lumière verte du mercure. Rotations *négatives*, inférieures aux précédentes. La variation de f a été trouvée exactement linéaire :

$$-11,3_{14} f = 12,0_{6} + T \qquad (\Theta = -12^{\circ} \text{ abs.}).$$

Nitrate d'erbium (solution rosâtre, bien transparente, de titre voisin de 0,43, sel commercial un peu impur). Rotations *positives*, inférieures à celles de l'eau, variant rapidement avec T. Le phénomène ressemble à celui des sels ferreux dilués. Le corps dissous est *négatif*; le point de Curie est voisin de $+170^{\circ}$ abs.

II. Dans le second groupe, je fais d'abord figurer les sels de manganèse. On sait depuis longtemps que les solutions des sels manganeux, fortement paramagnétiques, donnent des rotations magnétiques médiocres, positives. J'ai mesuré les variations de G et de f : 1° pour des solutions de chlorure de manganèse (titres : 0,3961 et 0,2429); les valeurs de G (+ 0,0156 et 0,0189 à 15°) croissent très lentement avec T; 2° pour des solutions de nitrate (exemple : pour $\tau = 0,5059$, à 15°, $G = 0,00291$); les valeurs de G, plus petites que dans le cas où l'anion est le chlore, croissent très lentement avec T. Il en est exactement ainsi dans les cas de nombreux corps diamagnétiques positifs (nitrates de sodium, de magnésium) que j'ai aussi étudiés.

Le calcul de G pour les ions eux-mêmes ([3]), fait en utilisant les résultats précédents conduit, pour l'ion Mn^{++}, à la valeur $G = 0$, sans variation thermique notable, si l'on part des nombres relatifs au chlorure; à une valeur positive très petite et sans variation notable, si l'on part des nombres relatifs au nitrate.

On a bien voulu me confier 1g de sulfate de gadolinium, sel peu soluble, dont j'ai cependant étudié une solution de titre 0,0218; j'ai préparé à partir de ce corps une solution de nitrate de titre 0,122. Les rotations magnétiques étaient positives, peu inférieures à celles de l'eau ([4]). La valeur de G calculée a été trouvée positive, petite (0,0012), lentement croissante avec T. La part revenant à l'ion Gd était, comme dans le cas du manganèse, très voisine de zéro.

On doit remarquer qu'avec les notations des spectroscopistes les termes fondamentaux sont : ^{2}F pour Ce^{+++}, ^{3}H pour Pr^{+++}, ^{4}J ou ^{5}J pour Nd^{+++},

---

([3]) On ne peut appliquer sans précautions ni réserves la loi d'additivité aux ions eux-mêmes (DE MALLEMANN, GABIANO, *Annales de Physique*, 10e série, **20**, 1933, p. 68; *Bull. Soc. phys.*, 8, 1937, p. 25 S).

([4]) En accord avec une observation de Chinchalkar, *Phil. Mag.*, **20**, 1935, p. 856.

mais que ce terme est ^8S pour Gd^{+++}. On sait (Stoner) qu'il en est de même pour l'état de l'ion Mn^{++} (^6S). Le cas de ces deux ions dans un état S semble plus facile à élucider que celui du nickel, type d'un autre groupe de corps.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur l'identification rapide par le rayonnement γ de l'actinium, du radiothorium et du mesothorium.* Note de Mlle **Catherine Chamié**, présentée par M. Jean Perrin.

Pour identifier des radioéléments en tubes scellés appartenant à des familles différentes, on peut mesurer le courant d'ionisation dû au rayonnement γ, en le filtrant par des écrans de plomb d'épaisseurs variées, et construire les courbes d'absorption. W. Bothé (¹) avait proposé un dispositif spécial permettant d'identifier les ampoules contenant du Ra pur ou impur, du MsTh jeune ou vieux et du RdTh. Sa méthode n'est applicable qu'à des sources d'activité supérieure en γ à 5^{mg} de Ra, à cause des épaisseurs de plomb considérables que doit traverser le rayonnement.

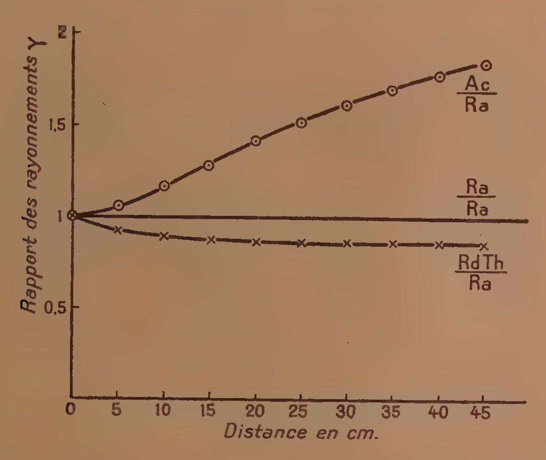
J'ai cherché à établir une méthode d'identification plus rapide, sans nécessité de construire des courbes d'absorption, et susceptible d'être appliquée à des préparations faibles inférieures à 1^{mg}.

Dans cette méthode le dispositif expérimental est celui que l'on utilise ordinairement pour les mesures en rayons γ (²). La chambre d'ionisation est un condensateur cylindrique de 50^{cm} de diamètre et de 5^{cm} de hauteur recouvert d'un écran de plomb fixe de 1^{cm} d'épaisseur. Les tubes à mesurer se placent soit directement sur le plomb, soit au-dessus du plomb à des distances qui varient de 0 à 45^{cm}.

Le *principe de la méthode* est basé sur la considération suivante : en comparant deux tubes dont l'un contient du radium et l'autre un radioélément R′ à rayonnement γ moins pénétrant que le premier, le rapport des rayonnements R′/Ra augmente avec la distance des ampoules au condensateur. En effet, lorsque l'ampoule est placée directement sur le condensateur, celui-ci reçoit avec les rayons normaux tous les rayons obliques. Les rayons très obliques qui font des longs trajets dans le plomb subissent une grande perte de rayonnement pour le radioélément à rayons γ plus

(¹) W. Bothé, *Zeitschrift für Phys.*, 24, 1924, p. 10.
(²) Mme P. Curie, *Radioactivité*, 1935, Paris.

mous, tandis que cette perte est moins sensible pour le radioélément à rayons plus durs. Or, en plaçant les ampoules à une certaine distance au-dessus du condensateur, l'angle solide des rayons diminue et les rayons très obliques sont complètement éliminés. Il en résulte que la comparaison des rayonnements des deux sources se réduit à la comparaison de leurs rayons plus ou moins normaux au plan de l'écran. Le radioélément à rayonnement mou ne subit plus de pertes supplémentaires, et le



rapport R′/Ra se trouve augmenté. Si le radioélément R′ a un rayonnement plus pénétrant que celui du Ra, le rapport diminue avec la distance.

Résultats. — Les courbes ci-dessus représentent la variation du rapport en fonction de la distance. Deux tubes de Ra d'intensités différentes donnent à toutes les distances le même rapport des rayonnements γ.

L'ampoule d'actinium en équilibre avec ses produits de destruction, ayant un rayonnement plus mou que celui du radium, donne une augmentation du rapport Ac/Ra qui atteint environ 85 pour 100 pour des mesures faites entre zéro et 45^{cm} de distance. Une ampoule de RdTh donne une diminution du rapport (RdTh)/Ra de 13 pour 100 environ pour les deux mesures à zéro et 45^{cm}. Les courbes dépendent des conditions géométriques des mesures et de l'épaisseur du plomb de l'écran, mais avec d'autres dispositifs, l'aspect général du phénomène reste le même.

Conclusion. — On peut, moyennant deux mesures, identifier avec certitude une ampoule d'Ac et de RdTh en comparant son rayonnement à celui du Ra, les ampoules étant placées soit sur l'écran de plomb, soit à une certaine distance de celui-ci.

En ce qui concerne le MsTh, la variation du rapport MsTh/Ra en fonction de la distance, dépend de l'âge et de la teneur en radium de l'ampoule. Ce rapport gagne quelques pour-cent, à 45^{cm}, pour le MsTh jeune et finit par perdre quelques pour-cent au fur et à mesure que le RdTh se forme. On peut donc également utiliser cette méthode pour l'identification du MsTh, à l'exception de l'époque où ce rapport devient constant pour les mesures entre zéro et 45^{cm}. A cette époque, la méthode de Bothé ne fournit pas non plus de résultats précis.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les chaleurs de saturation et d'hydratation du sulfate de soude.* Note de M. **Jean Perreu.**

1. Chaleur de saturation. — La chaleur de saturation Q_c de l'hydrate $S.sH^2O$ est donnée par l'équation de Kirchhoff (¹)

$$(I)\qquad Q_c = \frac{T^2}{503}\,\frac{1 - sC}{C}\,\frac{d\log\frac{p}{P}}{dT}.$$

Dans cette relation, T représente la température absolue, C est la concentration de la solution saturée, p est la pression de vapeur de cette solution et P la tension maximum de la vapeur d'eau. Dans le cas d'un sel anhydre, l'équation précédente s'écrit :

$$(I\ bis)\qquad Q_c = \frac{T^2}{503\,C}\,\frac{d\log\frac{p}{P}}{dT}.$$

Au point de transition d'une courbe de solubilité, correspondant au dépôt des deux hydrates $S.s_1H^2O$ et $S.s_2H^2O$ ($s_1 > s_2$), on a la relation

$$(II)\qquad \frac{Q_{1c}}{Q_{2c}} = \frac{1 - s_1C}{1 - s_2C}\,\frac{d\log\frac{p_1}{P}}{dT}\Big/\frac{d\log\frac{p_2}{P}}{dT},$$

en appelant Q_{1c} et Q_{2c} les chaleurs de saturation des deux hydrates, p_1 et p_2 les tensions de vapeur des solutions saturées en équilibre avec l'un d'eux, au voisinage de la température du point anguleux.

Cas du sulfate de soude. — J'ai vérifié l'équation de Kirchhoff pour les

---

(¹) *Pogg. Ann.*, **103**, 1858, p. 177.

solutions saturées en sel de Glauber à 25° et à 30°, et pour la solution saturée en SO^4Na^2 anhydre à 35°; la formule (II) a été contrôlée pour l'équilibre avec la solution saturée, du décahydrate et du sel anhydre (32°, 4).

Mesures tonométriques. — J'ai trouvé les résultats suivants :

Solutions saturées en équilibre avec le décahydrate.

Températures	22°,5.	25°.	27°,5.	30°.	32°,4.
p_1 (mm de mercure)	18,64	21,31	24,52	27,63	30,95

Solutions saturées en équilibre avec le sel anhydre.

Températures	32°,4.	35°.	37°,5.
p_2 (mm de mercure)	30,95	35,85	41,20

Mesures calorimétriques. — J'ai trouvé les valeurs ci-après, pour le décahydrate

$$Q_{1C}(25^\circ) = -17^{cal},01, \quad Q_{1C}(30^\circ) = -16^{cal},90, \quad Q_{1C}(32^\circ) = -16^{cal},84;$$

pour le sel anhydre

$$Q_{2C}(34^\circ) = 2^{cal},88.$$

Vérifications. — *Relation* (I) (*décahydrate*). — 1° A 25°, on a

$$C_{25^\circ} = 0,0355, \quad Q_{1C} = -17^{cal},01, \quad \frac{d\log\frac{p}{P}}{dT} = -0,00511;$$

d'où $Q_{1C\,calc.} = -16^{cal},40$ (écart : 3,6 pour 100).

2° A 30°,

$$C = 0,0507, \quad Q_{1C} = -16^{cal},90, \quad \frac{d\log\frac{p}{P}}{dT} = -0,00963.$$

$$Q_{1C\,calc.} = -17^{cal},08 \text{ (diff. 1,2 pour 100)}.$$

Relation (I *bis*) (*sel anhydre*). — A 35°,

$$C_{35^\circ} = 0,0622, \quad Q_{2C} = 2^{cal},88, \quad \frac{d\log\frac{p}{P}}{dT} = 0,00093.$$

Par suite, $Q_{2C\,calc.} = 2^{cal},82$ (écart 2,1 pour 100 environ).

Relation (II). *Point de transition* (32°,4). — On a

$$C_{32^\circ,4} = 0,0628, \quad Q_{1C} = -16^{cal},84, \quad Q_{2C} = 2^{cal},9;$$

le premier membre de la relation (II) est égal à −5,8. Les rapports

$(d\log p/P)/dT$ sont égaux à $-0{,}0128$ et à $0{,}00085$. Le deuxième membre de la relation (II) est égal à $-5{,}6$; différence $-3{,}4$ pour 100 environ.

2. Chaleur d'hydratation. — La chaleur de combinaison $X_{s_2}^{s_1}$ de la molécule-gramme d'hydrate solide $S.s_2H^2O$, avec $s_1 - s_2$ mol-g d'eau liquide, pour former l'hydrate solide $S.s_1H^2O$, est exprimée par la formule

$$\text{(III)} \qquad X_{s_2}^{s_1} = \frac{T^2}{503}(s_1 - s_2)\frac{d\log\frac{p}{P}}{dT},$$

où p est la tension de dissociation de l'hydrate supérieur en hydrate inférieur et vapeur d'eau et P la pression maximum de la vapeur d'eau.

Cas du sulfate de soude. — La relation (III) a été vérifiée à 25° et 30° pour l'équilibre

$$SO^4Na^2.10H^2O \text{ solide} \rightleftharpoons SO^4Na^2 \text{ solide} + 10H^2O \text{ (vapeur)}.$$

Mesures tonométriques. — J'ai obtenu les valeurs suivantes :

Températures	20°.	22°,5.	25°.	27°,5.	30°.	32°,4.
p (mm de mercure)	12,97	15,55	18,70	22,15	26,42	30,95

Mesures calorimétriques. — La chaleur d'hydratation X_0^{10} du sel anhydre a été calculée, en partant des chaleurs initiales q_{1_0} et q_{2_0} du décahydrate et du sulfate anhydre, suivant la formule $X = q_{2_0} - q_{1_0}$. J'ai trouvé :

$$X_{(25°)} = 19^{cal},61, \qquad X_{(30°)} = 19^{cal},67.$$

Vérification. — 1° A 25°,

$$\frac{d\log\frac{p}{P}}{dT} = 0{,}0110, \qquad X_{calc.} = 19^{cal},32 \text{ (diff. } 1{,}5\ \%\text{)}.$$

2° A 30°,

$$\frac{d\log\frac{p}{P}}{dT} = 0{,}01087, \qquad X_{calc.} = 19^{cal},86 \text{ (écart de } 1\ \% \text{ environ)}.$$

Les mesures tonométriques ci-dessus donnent par suite un contrôle satisfaisant des relations thermodynamiques étudiées.

CHIMIE PHYSIQUE, — *Sur les méthodes d'essai à la corrosion du magnésium et des alliages ultralégers non protégés.* Note de M. **Jean Cournot** et M[lle] **Louise Halm**, présentée par M. Léon Guillet.

Nous avons été chargés par la Commission française de la Corrosion, de l'Aéronautique, d'adapter les méthodes générales d'essais à la corrosion marine, à l'étude de ce phénomène sur le magnésium et les alliages ultralégers non protégés; on sait en effet que, dans ce cas, les activations habituellement employées en laboratoire sont trop brutales.

Nous avons expérimenté l'immersion totale, les immersions et émersions alternées et le brouillard, les méthodes d'appréciation étant, dans le premier cas, le volume de gaz dégagé, l'élévation de température, la vitesse initiale d'attaque, l'abaissement des caractéristiques mécaniques et la perte de poids; dans les deux autres cas, ces deux dernières déterminations.

La préparation initiale des surfaces a une grande importance; nous avons adopté un sablage (tamis de 90 — pression d'air 4^{kg}) suivi de brossage sous eau distillée, séchage rapide, dégraissage à la benzine pure (et non au trichloréthylène), séchage et essai immédiat.

Après de nombreuses séries d'essais, nous nous sommes arrêtés aux méthodes que nous allons indiquer.

Immersions et émersions alternées. — L'essai normalisé avec périodes de 30 minutes nous a donné de bons résultats, mais en solution saline extrêmement étendue.

La solution d'eau de mer artificielle, à sa concentration normalisée par l'Aéronautique, est trop active dans le cas envisagé; la courbe des pertes de poids en fonction du temps s'élève assez vite et, même pour une durée relativement brève d'essai, les résultats sur éprouvettes de même nature présentent une hétérogénéité excessive.

Nous avons d'abord essayé d'étendre la solution normalisée d'eau, d'alcool, de glycol, de glycérine, puis, en présence de la nécessité d'un taux très élevé de dilution, nous avons simplement adopté une solution à 0,03 pour 100 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée; la régularité d'attaque devient satisfaisante et la variation de poids en fonction du temps sensiblement linéaire.

Voici quelques résultats de pertes de poids (en g/m^2) montrant que la comparaison de classement est bonne entre l'attaque par cette solution très

étendue et la corrosion par l'eau de mer normalisée (moyenne de plusieurs éprouvettes) :

		Alliages coulés (pour 100).				Alliages laminés (pour 100).	
	Mg laminé 99,8 p. 100.	6 Al, 3 Zn, 0,4 Mn.	4 Al, 3 Zn, 0,4 Mn.	3 Al, 1 Zn, 0,4 Mn.	10 Al, 0,4 Mn.	6 Al, 1 Zn, 0,4 Mn.	1,8 Mn.
6 heures ([a])...	150	74	94	133	149	148	167
72 heures ([b])...	228	52	70	78	98	97	128

([a]) Eau de mer normalisée. — ([b]) Solution à 0,03 pour 100 NaCl.

Les pesées finales sont effectuées après décapage dans une solution aqueuse bouillante contenant : 20 pour 100 d'anhydride chromique, 1 pour 100 de chromate d'argent et 1 pour 100 de chromate de baryum, ces deux dernières additions ayant pour but de neutraliser l'action des chlorures résiduels formés en cours d'essai, et de l'acide sulfurique existant dans l'anhydride chromique.

Immersion totale. — Cette méthode, disposée en vue d'une mesure précise de la variation du dégagement gazeux en fonction du temps, donne aussi des résultats très satisfaisants; voici quelques déterminations effectuées sur un magnésium à 99,8 pour 100 dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium pur : le dégagement gazeux, après s'être amorcé, présente une variation à peu près linéaire pendant quelque temps (de l'ordre de 45 minutes pour les faibles concentrations de l'ordre de 1 pour 100, 15 minutes pour les concentrations de l'ordre de 10 pour 100), puis l'attaque se ralentit; les valeurs suivantes expriment, dans la première période, la vitesse d'attaque (en cm^3/min, à 0° et 760^{mm}) (éprouvettes de 50×20^{mm} en 1^{mm} d'épaisseur, dans 2 litres de solution) :

I. Concentration °/₀ de la solution. — II. Vitesse d'attaque en cm^3/min.

I.	0,005	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	1,0	1,5	2,0	4,0	7,5	10,0
II.	0,5	1,3	1,8	2,3	3,0	3,6	3,8	4,4	4,7	5,2	6,0	6,9	7,7

La croissance de cette vitesse initiale d'attaque en fonction de la concentration est d'abord rapide, puis elle prend une allure sensiblement linéaire à partir des concentrations de 4 pour 100 environ et paraît tendre vers le maximum déjà signalé par W. Hughes ([1]) dans des conditions expérimentales toutefois un peu différentes.

Nous poursuivons des recherches analogues sur la corrosion des alliages protégés par des dépôts de surface.

([1]) *Journal of the Chemical Society*, **115-1**, 1919, p. 272.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la soude en solution sur l'aluminate tétracalcique hydraté.* Note [1] de Mlle **Jeanne Foret.**

Certains travaux récents ont indiqué que la précipitation des aluminates de calcium ne dépend que du pH du milieu, indépendamment de la nature de la base qui fournit l'alcalinité [2]. L'action de la soude en solution serait donc identique à celle de la chaux; en concentration de plus en plus grande elle favoriserait la formation d'aluminate de plus en plus calcique et en assurerait la stabilité. D'autre part les résultats d'Anselme [3] indiquent que la solubilité de la chaux dans une solution de soude est d'autant plus faible que la solution de soude est plus concentrée; et ceux de Russ [4] que la solubilité de l'alumine croît au contraire dans une solution de soude, en raison de sa concentration en soude. Ce dernier fait expliquerait la désagrégation des mortiers et bétons de ciment alumineux contenant des sables impurs ou des poussières de roches feldspathiques.

A partir de ces données en apparence contradictoires, ce travail a eu pour objet de préciser le sens de l'action de la soude en solution, sa mesure et sa limite sur l'aluminate tétracalcique hydraté.

L'aluminate tétracalcique, fraîchement préparé, a été placé dans des flacons contenant des solutions de soude de concentration connue; et la solution a été analysée au bout de quelques jours, quand sa composition demeure sensiblement constante. La chaux et l'alumine ont été dosées gravimétriquement après séparation par la méthode aux azotates. D'autre part, l'aluminate tétracalcique hydraté a été placé dans des eaux de chaux de plus en plus concentrées et les solutions ont été analysées à l'équilibre.

Les résultats obtenus pour la décomposition de l'aluminate tétracalcique dans les solutions de soude sont représentés par les courbes I et II ci-après (I donne en ordonnées le nombre de molécules d'alumine dissous par litre de solution, et en abscisses le titre en soude de cette solution; II donne en ordonnées le nombre de molécules de chaux dissous par litre). Les courbes III et IV indiquent la décomposition de l'aluminate tétracalcique dans l'eau de chaux (III donne en ordonnées le nombre de molécules

---

[1] Séance du 26 avril 1937.

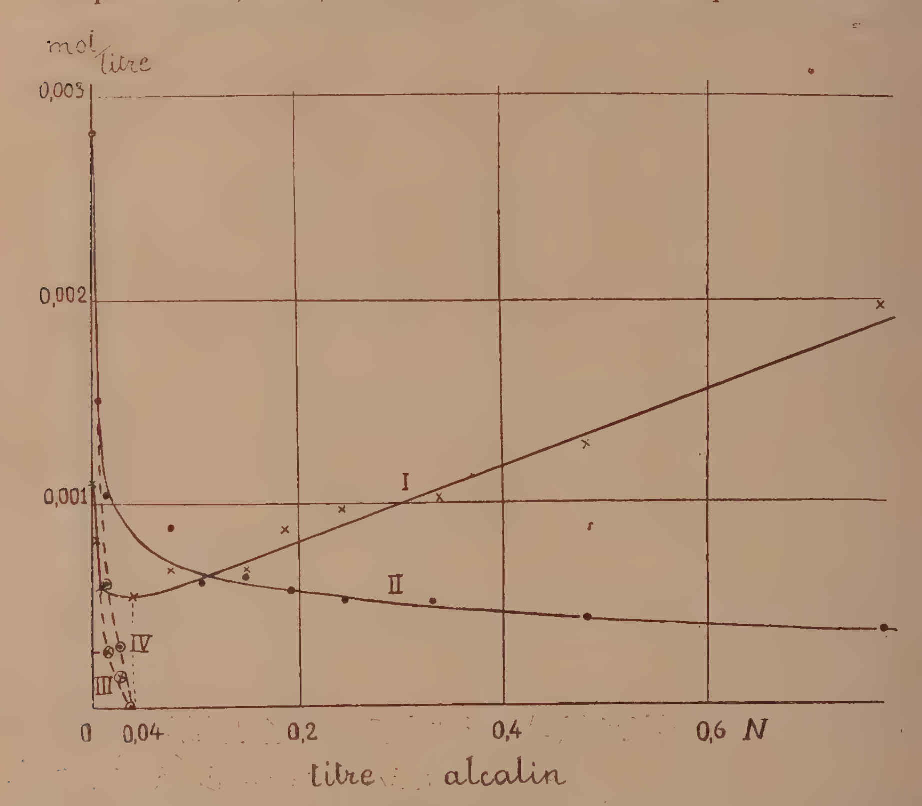
[2] Séailles, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 662.

[3] *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 29, 1903, p. 936.

[4] *Zeit. anorg. Chem.*, 41, 1904, p. 216.

d'alumine dissous par litre d'eau de chaux dont le titre est donné par l'axe des abscisses; IV donne dans les mêmes conditions le nombre de molécules de chaux restant par litre).

Jusqu'au titre 0,005 N, la soude a donc un effet identique à celui de la



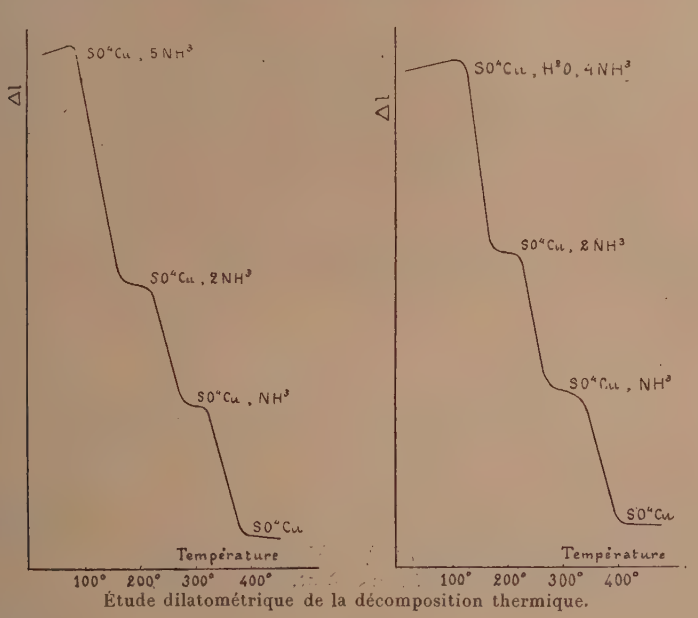
chaux, et jusqu'au titre 0,04 N cet effet est de même sens que celui de la chaux. Elle favorise la précipitation des aluminates de calcium et les décompose moins que l'eau pure. On peut donc dire, jusqu'à cette limite de 0,04 N, que la précipitation des aluminates de calcium et leur stabilité croissent avec le pH du milieu sodique, quoique l'action de ce pH ne soit pas identique quantitativement, pour les solutions les plus concentrées, à celle de la chaux.

Au-dessus de cette limite, la soude dissout de plus en plus l'alumine. L'effet de la soude, révélé par la seule analyse chimique des précipités, pourrait être confondu avec celui de la précipitation d'aluminates de plus

en plus calciques. L'analyse des liqueurs indique au contraire une véritable décomposition de l'aluminate tétracalcique, avec formation d'aluminate de soude soluble, et de chaux libre insoluble. Ce sont là deux causes de désagrégation des ciments alumineux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique des sulfates de cuivre ammoniacaux.* Note de MM. **Édouard Rencker** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Urbain.

Le sulfate de cuivre ammoniacal $SO^4Cu, 5NH^3$ est un composé bleu préparé en faisant passer un courant d'ammoniac sec sur du sulfate de cuivre anhydre, lui-même obtenu par déshydratation du sulfate hydraté dans l'air sec à 230°.

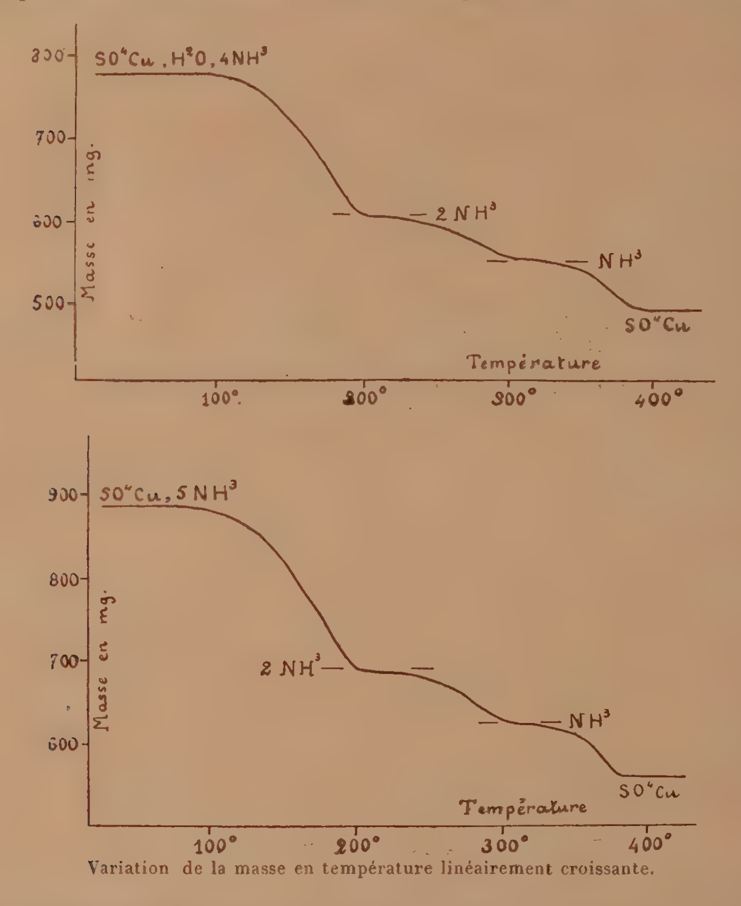


Étude dilatométrique de la décomposition thermique.

Le sulfate ammoniacal hydraté $SO^4Cu, 4NH^3, H^2O$ est précipité par l'alcool à partir d'une solution ammoniacale concentrée de sulfate de cuivre, il est de couleur violette.

La décomposition de ces deux produits dans l'air sec a été étudiée par la méthode dilatométrique ainsi que par la méthode de variation de masse

en température linéairement croissante. Chacune de ces méthodes a été décrite par l'un d'entre nous ([1]). Dans chaque cas, la vitesse d'échauffe-



Variation de la masse en température linéairement croissante.

ment était de 40° à l'heure environ. Les enregistrements de ces expériences sont reproduits ci-dessus, les résultats sont concordants.

On a pu arrêter la décomposition thermique au dilatomètre pour chaque palier de longueur et analyser les produits obtenus. Les analyses ont comporté le dosage des proportions de cuivre, d'anhydride sulfurique et d'ammoniac, elles ont conduit aux conclusions qui suivent :

([1]) RENCKER, *Bulletin de la Société Chimique*, 5e série, 3, 1936, p. 978; VALLET, *Thèse*, Paris, 1936, et *Annales de Chimie*, 7, 1937, p. 298.

La chaleur décompose le sulfate ammoniacal $SO^4Cu, 5NH^3$ en donnant comme produits intermédiaires les ammoniacates $SO^4Cu, 2NH^3$ vert clair et SO^4Cu, NH^3 vert plus foncé et enfin le sulfate anhydre. Le sulfate ammoniacal hydraté $SO^4Cu, 4NH^3, H^2O$ donne les mêmes produits intermédiaires de décomposition.

CHIMIE MINÉRALE. — *Précipitation et dosage des vanadates.* Note de MM. **Émile Carrière** et **Henri Guiter**, présentée par M. Robert Lespieau.

La précipitation des vanadates de sodium et d'ammonium a été étudiée en fonction du pH. Les solutions présentaient une concentration en anhydrite vanadique exactement déterminée voisine de $(O^5V^2)/40$, molécule-gramme/litre. Les essais ont porté sur le métavanadate d'ammonium, sur un vanadate de sodium qui était un mélange de métavanadate et de pyrovanadate, sur l'orthovanadate de sodium renfermant une faible proportion dosée de carbonate de sodium. La variation du pH est obtenue en ajoutant, à un volume donné de la solution titrée du vanadate, des quantités déterminées de solutions normales d'acide acétique ou de soude. La solution du vanadate ainsi modifiée est portée à l'ébullition, puis on réalise la précipitation en maintenant l'ébullition pendant 10 minutes environ. Le pH à 20° est déterminé sur la solution séparée par filtration du précipité avant tout lavage.

En réalisant la précipitation par du chlorure de baryum, on obtient le métavanadate de baryum $(VO^3)^2Ba$, pour un pH compris entre 3,5 et 4,5. La solubilité non négligeable de ce précipité, même par addition d'alcool éthylique, empêche de préconiser la formation du métavanadate de baryum comme procédé de dosage.

Pour un pH compris entre 4,5 et 10,8, il se précipite un produit de composition O^5V^2, x OBa ou x varie régulièrement de 1 à 3. On n'observe pas en fonction du pH, un palier correspondant à la précipitation du pyrovanadate de baryum et la méthode de dosage de Carnot ([1]), basée sur l'obtention du pyrovanadate de baryum, ne nous semble pas susceptible d'une grande précision.

Pour une valeur du pH comprise entre 10,8 et 11,4, il se précipite

---

([1]) *Comptes rendus*, **104**, 1887, p. 1803.

quantitativement de l'orthovanadate de baryum. Il convient toutefois de corriger la masse du précipité obtenu de la petite quantité de carbonate de baryum due à la faible teneur en carbonate de sodium de la soude ajoutée pour réaliser le pH désiré. Cette méthode de dosage qui peut être utilisée, offre pourtant l'inconvénient de présenter cette correction.

La précipitation des vanadates par le nitrate d'argent en liqueur acétique donne sensiblement du métavanadate d'argent VO^3Ag, le pH étant compris entre 4 et 4.6. Un pareil pH est obtenu en ajoutant 8 à 4^{cm^3} d'acide acétique normal à 50^{cm^3} de la solution de vanadate préalablement neutralisée par l'acide acétique en présence de phénolphtaléine. Le dosage des vanadates sous forme de métavanadate d'argent, suivant une méthode un peu différente, a été indiqué par Browning et Palmer [2].

La précipitation des vanadates alcalins, ou d'ammonium, en liqueur acétique par l'acétate de plomb donne quantitativement de l'orthovanadate de plomb $(VO^4)^2Pb^3$, pour un pH compris entre 4.3 et 5. Il faut, préalablement à la précipitation, neutraliser au moyen de l'acide acétique normal la solution de vanadate, en se basant sur la décoloration de la phonolphtaléine et en chauffant. Il y a libération d'acide acétique au cours de la précipitation de l'orthovanadate de plomb. Le dosage pondéral des vanadates sous forme d'orthovanadate de plomb est plus précis que le dosage sous forme de métavanadate d'argent.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *De l'influence de la magnésie sur la marche d'un four à carbure.* Note de M. **Christian Aall**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons déjà étudié [1] la marche d'un four à carbure soumis à une introduction anormale de magnésie. Pour dégager certains points importants de cette étude, nous avons fait de nouveaux essais en introduisant dans un four monophasé à sole conductrice, de 3000 kilowatts, la magnésie, sous forme de dolomie intimement mélangée aux matières premières, en teneurs régulièrement croissantes d'une coulée à l'autre, de façon que la quantité de magnésie chargée croisse, pour une durée d'essai de 48 heures, de 0 à 10 pour 100 du poids d'une coulée normale horaire

(2) *Z. anorg. Chem.*, **68**, 1910, p. 263.

(1) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1259.

de 840^{kg}. Nous avons ainsi suivi son influence sur la marche du four, sur le carbure, sur les fumées et sur les consommations en énergie et matières premières.

Nous avons constaté tout d'abord que, plus on charge en magnésie, plus l'allure du four devient chaude. Des vapeurs, provenant du sein du bain, viennent brûler à la surface de la charge, en dégageant de fortes quantités de chaleur et de lumière. La température des coulées s'est accrue de 100° pour les 48 heures de marche, et le cuvelage, dont la température normale est de 150°, a été porté au rouge à la fin des essais.

Le carbure fabriqué est plus fragile et plus poreux que du carbure ordinaire. Il ne contient qu'une faible quantité de magnésie, ne dépassant jamais 1,2 pour 100, ce qui confirme nos résultats antérieurs. Il renferme aussi un peu de magnésium métallique (0,5 à 0,6 pour 100).

Le débit des fumées, le poids des poussières, ainsi que leur teneur en magnésie augmentent avec la proportion de dolomie chargée. D'ordinaire, les fumées évacuent 85 pour 100 de la magnésie contenue normalement dans les matières premières, le carbure n'en retenant que 15 pour 100. Dans nos essais, la proportion de magnésie volatilisée a augmenté progressivement et, pour la valeur maxima de magnésie chargée, elle a atteint 96,3 pour 100.

Le rendement en énergie s'est abaissé en raison inverse de la quantité de dolomie introduite; la consommation par tonne de carbure est passée de 3500 à 5400 kilowatts au bout de 48 heures. La consommation de coke a également augmenté, tandis que celle de chaux diminuait pendant la première moitié des essais, pour augmenter ensuite.

La cuve du four a été profondément modifiée par la présence de magnésie dans la charge. Le mur circulaire, qui, en marche normale, limite la zone de fusion, et qui provient des dépôts de produits de dissociation du carbure, a disparu et a été remplacé par du carbure liquide. Celui-ci, venu au contact des parois en briques réfractaires, les a partiellement attaquées.

Ces anomalies nous paraissent avoir pour cause première la réduction rapide de la magnésie dans la zone de fusion, qui constitue un milieu fortement réducteur porté à température très élevée. Les vapeurs de magnésium se dégagent en abondance de cette zone très chaude. Une partie réagit immédiatement sur l'oxyde de carbone pour reformer la magnésie par réaction inverse

$$Mg + CO = MgO + C + 117 \text{ cal/kg};$$

tandis qu'une autre partie atteint la surface du four pour réagir soit sur l'oxyde de carbone, soit sur l'oxygène de l'air

$$Mg + \frac{1}{2} O^2 = MgO + 146,6 \text{ cal/kg}.$$

Les deux réactions d'oxydation dégagent beaucoup de chaleur. La dernière, ayant lieu au-dessus de la charge, gène la conduite du four, mais n'influence pas la marche. La première, se passant partiellement dans la cuve même, a des conséquences fâcheuses : la chaleur de réaction désagrège, ou même détruit complètement le mur limitant normalement le bain fondu; les morceaux détachés donnent lieu à de violentes projections de carbure et même engorgent le four. Dans le cas le plus grave, le nôtre, le bain, n'ayant plus de limites latérales, peut gagner les parois réfractaires et les détruire.

En résumé, nous avons étudié et expliqué les anomalies et les inconvénients résultant de l'introduction de la magnésie dans un four à carbure. Par sa réduction, la magnésie diminue le rendement en énergie, la production de carbure, et elle augmente la consommation en coke; par la combustion des produits de réduction, elle gène la conduite du four, et peut bloquer ou même détruire la cuve.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des thioacides.* Note de Mlle **France Bloch**, présentée par M. Georges Urbain.

En vue de l'étude spectrographique de certains dérivés organiques sulfurés, j'ai cherché à obtenir des acides possédant la constitution RCSOH, et en particulier l'acide monothionebenzoïque C^6H^5CSSH [1]. Puis cet acide a été transformé en thiochlorure, et le chlorure a été hydrolysé.

Acide thione-thiolbenzoïque. — A 6g,2 de ruban de Mg, 40g de bromobenzène, 100cm³ d'éther, quelques grains d'iode, sont ajoutés 19g,3 de sulfure de carbone. Verser goutte à goutte le sulfure de carbone, en refroidissant le mélange; il ne faut pas atteindre le point d'ébullition de l'éther, sinon il se forme des produits de polymérisation. Le complexe magnésien est abandonné une douzaine d'heures à la glacière, puis il est hydrolysé par de la glace pilée et finalement par HCl glacé. Extraction à l'éther, qui est ensuite évaporé.

(1) J. Houben et L. Kesselkaul, *Ber. d. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 3695.

L'acide thione-thiolbenzoïque est une huile rouge brun, d'odeur particulièrement repoussante; il s'oxyde avec une grande facilité à l'air, en fournissant un disulfure jaune. Cet acide a été transformé en son chlorure par action du chlorure de thionyle, d'après la méthode décrite par Staudinger et Siegwart (2).

Chlorure de thiobenzoyle. — Le chlorure de thionyle est ajouté à la solution éthérée de l'acide thione-thiolbenzoïque, en présence d'un courant de CO^2. La réaction fournit de mauvais rendements, il se forme de grandes quantités de produits résineux, fortement colorés. C^6H^5CSCl est une huile sombre, malodorante. Il est séparé d'avec $SOCl^2$ et S^2Cl^2 (lequel se forme au cours de la réaction) en chauffant dans un vide de quelques millimètres. Puis il est distillé (100-110° sous 1^{mm}).

Ce chlorure est hydrolysé afin d'obtenir l'acide C^6H^5CSOH. L'hydrolyse est longue à se faire. Le produit obtenu, produit huileux rougeâtre, indistillable, est transformé en son sel de sodium. *Or, ce thiobenzoate traité par une solution d'iode fournit le disulfure de benzoyle* C^6H^5COS-$SOCC^6H^5$. Ce disulfure est le produit normal de l'oxydation par l'iode de l'acide thiolbenzoïque C^6H^5COSH, isomère de l'acide que devait, semble-t-il, fournir l'hydrolyse du thiochlorure. Le disulfure a été obtenu par ailleurs à partir du thiolbenzoate de sodium, oxydé par l'iode.

Acide thiolbenzoïque. — Il a été préparé par l'action de l'oxysulfure de carbone sur le bromure de phénylemagnésien (3). Pour obtenir COS pur, non mélangé à d'autres gaz, on a utilisé la réaction d'un acide organique sur l'isosulfocyanate d'allyle, qui fournit une amide substituée et COS. Ce gaz est recueilli dans du toluène refroidi.

C^6H^5COSH est un corps huileux. Son sel de sodium oxydé par l'iode, donne le disulfure de benzoyle, qui, après cristallisations successives dans l'alcool, fond à 130°.

Par conséquent, s'il existe deux formes isomères des monothioacides, l'un possédant la liaison C = S, l'autre possédant la liaison C = O, *tous deux, dans ce cas, ont agi sous la forme à liaison* C = O, comme s'il y avait tautomérie, et que le passage d'une forme à l'autre puisse avoir lieu sous l'influence de certains réactifs

$$\underset{\displaystyle\overset{\|}{S}}{R-C-OH} \rightleftharpoons \underset{\displaystyle\overset{\|}{O}}{R-C-SH}.$$

D'ailleurs, en chimie organique, les composés contenant une liaison

(2) *Helvetica Chimica Acta*, 3, 1920, p. 824.

(3) F. Weigert, *Ber. d. chem. Ges.*, 36, 1903, p, 1007.

$C=S$ se différencient complètement par leur comportement chimique des corps à liaison $C=O$. Les produits contenant $C=S$ agissent souvent comme des *radicaux libres*, donnant avec une grande facilité des produits d'addition, de polymérisation, d'oxydation. Ainsi, par exemple, les thioaldéhydes et les thiocétones sont inconnus à l'état monomère (au moins en série grasse). Dans la série aromatique, on connaît des cétones monomères. Mais la grande valeur des moments dipolaires de certaines de ces cétones ([4]), l'étude de l'absorption de la lumière par la thiobenzophénone et la thiocétone de Michler ([5]), la coloration extraordinairement intense de ces corps, aussi bien à l'état solide qu'en solution, ont fait supposer qu'il existait un équilibre de deux formes, avec tautomérie de valence

$$\mathrm{Ar{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}Ar} \longleftrightarrow \mathrm{Ar{-}\underset{\underset{S\cdots}{|}}{\overset{\vdots}{C}}{-}Ar.}$$

Si l'on adopte cette façon de voir dans le cas des thioacides, la forme à liaison $C=S$ donnerait avec facilité la forme à liaison ouverte, laquelle réagirait sous la forme SH

$$\mathrm{R{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}OH} \rightarrow \mathrm{R{-}\underset{\underset{S\cdots}{|}}{C}{-}OH} \rightarrow \mathrm{R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}SH.}$$

D'autre part, d'après la conception de M. G. Urbain ([6]), un acide organique ionisé doit admettre la représentation coordinative

$$\left[\mathrm{R.\underset{-}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}}\right](\underset{+}{\mathrm{H}}),$$

le carbone étant pentacoordonné et tétravalent; un thioacide pourrait aussi se représenter

$$\left[\mathrm{R.\underset{-}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow S\end{smallmatrix}}\right](\underset{+}{\mathrm{H}}).$$

Il n'y aurait alors qu'une seule forme d'existence possible pour les thioacides.

([4]) H. L. Donle et G. Volkert, *Z. ph. Ch.*, Abt. B.8, 1930, p. 60.
([5]) A. Burawoy, *Ber. d. chem. Ges.*, **63**, 1930, p. 3155; **64**, 1931, p. 462 et 476.
([6]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **2**, 1935, p. 555.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isoamylidène-acétone.* Note de M. **René Heilmann**, présentée par M. Georges Urbain.

L'isoamylidène-acétone $(CH^3)^2CH - CH^2 - CH = CH - CO - CH^3$, préparée par condensation de l'isovaléral avec l'acétone, fournit, sous l'action de la semicarbazide :

1° Une semicarbazido-semicarbazone $C^{10}H^{22}O^2N^6$ (F. = 205°); 2° une *seule monosemicarbazone* $C^9H^{17}ON^3$ (F. = 113-114°); 3° des produits gommeux, de même composition centésimale que la semicarbazone proprement dite dont ils constituent un résidu des cristallisations effectuées dans le mélange pétrole-alcool.

Ces substances incristallisables ne peuvent être attribuées à une impureté *active* que renfermerait éventuellement la cétone initiale, car elles se forment également quand l'isoamylidène-acétone est préparée à partir d'isovaléral optiquement inactif, obtenu lui-même par l'hydrolyse de l'acétal formé dans la réaction du bromure d'isobutyl-magnésium sur l'ortho-formiate d'éthyle.

L'isoamylidène-acétone régénérée de sa propre semicarbazone se comporte, vis-à-vis de la semicarbazide, exactement comme la cétone brute. La condensation de l'isovaléral avec l'acétone semble donc ne fournir l'isoamylidène-acétone que sous une *seule forme stéréo-chimique*. Quant aux résidus de cristallisation de la semicarbazone, ils renferment vraisemblablement d'autres formes hydrolysables de cette semicarbazone et dues soit à une isomérie éthylénique, soit à des groupements fonctionnels différents (1).

Par de nouvelles cristallisations, la semicarbazone préalablement *isolée à l'état pur* se retrouve bien en majeure partie inaltérée mais, presque toujours, abandonne encore une certaine quantité de gommes formées à ses dépens.

Bien qu'un séjour prolongé à l'étuve tende à élever progressivement jusqu'à 118° le point de fusion de la semicarbazone, celle-ci est cependant très sensible à l'action de la chaleur et, soumise à un étuvage trop accentué ou, *a fortiori*, à la fusion, subit une altération plus ou moins profonde.

La semicarbazone est, en effet, susceptible de se cycliser partiellement, soit lors même de sa formation, soit sous l'influence de la chaleur ou de tout

---

(1) Cf. Mme Ramart-Lucas et Mme Grumez, *Bull. Soc. Chim. France*, 53, 1933, p. 753.

autre traitement ultérieur, en carbamyl-2 méthyl-5 isobutyl-3 pyrazoline

$$(CH^3)^2CH-CH^2-CH=CH-\underset{\underset{H^2N-CO-NH-N}{\Vert}}{C}-CH^3 \rightarrow (CH^3)^2CH-CH^2-\underset{|}{CH}-CH^2-\underset{\Vert}{C}-CH^3 \quad (H^2N-CON—N)$$

Cette urée de pyrazoline qui fond à 110°-111° ([2]) peut être préparée spécialement par action du cyanate de potassium, en milieu acétique, sur la méthyl-5 isobutyl-3 pyrazoline dérivée elle-même de l'isoamylidène-acétone ([3]). Mais elle se retrouve également dans les résidus de cristallisation ou de fusion de la semi-carbazone de cette cétone.

Si donc l'on traite ces résidus par un acide étendu et à l'ébullition, de l'isoamylidène-acétone est normalement régénérée d'une part, mais, d'autre part, la carbamyl-2 méthyl-5 isobutyl-3 pyrazoline $C^9H^{17}ON^3$ est transformée en méthyl-5 isobutyl-3 pyrazoline $C^8H^{16}N^2$. Celle-ci reste, sous forme de sel, en solution dans la liqueur acide dont, par neutralisation, elle peut être régénérée. J'ai identifié cette pyrazoline ($Eb_{10mm} = 91°-92°$) en hydrolysant les substances aziniques qu'elle fournit par oxydation et qui renferment principalement la cétazine de la méthyl-isohexyl-cétone $(CH^3)^2CH-(CH^2)^3-CO-CH^3$.

$$(CH^3)^2CH-CH^2-\underset{|}{CH}-CH^2-\underset{\Vert}{C}-CH^3 \quad (NH—N) \rightarrow \begin{array}{c}(CH^3)^2CH-CH^2-CH^2-CH^2-C-CH^3\\ \Vert \\ N \\ | \\ N \\ \Vert \\ (CH^3)^2CH-CH^2-CH^2-CH^2-C-CH^3\end{array}$$

Cette hydrolyse libéra, en effet, une huile cétonique dont j'ai caractérisé la semicarbazone $C^9H^{19}ON^3$ (F. = 154°) comme étant bien celle de la méthyl-isohexyl-cétone. L'apparition de cette cétone dans un semblable processus opératoire permet effectivement d'attribuer au produit soumis à l'oxydation la constitution de la méthyl-5 isobutyl-3 pyrazoline ([4]).

Cette base n'a pu prendre naissance qu'aux dépens de la carbamyl-2 méthyl-5 isobutyl-3 pyrazoline, dont la présence dans les résidus de cristallisation ou de fusion de la semicarbone de l'isoamylidène-acétone est ainsi démontrée.

([2]) R. Locquin et R. Heilmann, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1757.
([3]) R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim. France*, 45, 1929, p. 545.
([4]) R. Locquin et R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim. France*, 45, 1929, p. 877.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le bromure de glucinium dans quelques réactions de synthèses.* Note de M. **Roger Pajeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le bromure de glucinium ne provoque pas *en général* la réaction de Friedel et Crafts.

Les résultats sont négatifs quand on essaie de faire agir pendant 3 heures, en présence de 15 à 20 pour 100 de bromure de glucinium, soit sur le benzène, le chlorure de méthyle, même sous 90^{cm} de mercure, le bromure de méthyle, l'iodure d'éthyle, le bromure d'éthylène, soit sur le toluène, le chlorure de méthyle. Toutefois, en maintenant 6 heures à l'ébullition du toluène (20^{g}), du bromure de butyle normal (28^{g}) additionnés de bromure de glucinium (12^{g}) et en abandonnant le tout à la température du laboratoire pendant trois jours, on a pu recueillir une petite quantité de butyltoluène.

Par contre, le chlorure de benzyle que le bromure de glucinium ou le glucinium transforment rapidement en un carbure résineux, se prête aisément à diverses synthèses. C'est ainsi qu'en mettant en contact pendant 2 heures environ 30^{g} de chlorure de benzyle, 10^{g} de bromure de glucinium pulvérisé et un excès d'hydrocarbure, et en chauffant vers la fin de la réaction, on a obtenu les hydrocarbures correspondants (16^{g} au maximum) : le benzène a fourni du diphénylméthane; le toluène, du parabenzyltoluène; l'éthylbenzène, du parabenzyléthylbenzène; le métaxylène, du diméthyl-1.5-benzyl-2-benzène. Avec le phénol, il se forme quelques grammes d'un benzylphénol $E = 320\text{-}325°$ et, avec le métacrésol, un benzylmétacrésol $E_{30} = 233\text{-}235°$, $F = 93°$.

Les chlorures d'acides ne semblent pas réagir en présence de bromure de glucinium sur les carbures aromatiques. C'est ainsi que nous n'avons pu réaliser la condensation du benzène avec les chlorures d'acétyle, de benzoyle, d'orthophtalyle, ni celle du toluène avec l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique.

Si l'on chauffe du bromure de glucinium et du chlorure d'acétyle, on n'observe pas, après traitement par l'eau, la formation d'acétylacétone.

En présence de bromure de glucinium, le chlorure d'acétyle et le phénol donnent de l'acétate de phényle; l'acide acétique et la résorcine fournissent une petite quantité de résacétophénone.

L'oxygène ne transforme pas en phénol le benzène additionné de bromure de glucinium.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'oxyde mercurique en milieu alcalin sur le glycocolle.* Note de M. R. **Truhaut**, transmise par M. Alexandre Desgrez.

Nous avons montré, avec C. Sannié ([1]), que certains acides aminés réduisent, en milieu alcalin, les réactifs mercuriels et, en particulier, le nitrate mercurique et le réactif de Nessler. Parmi ces acides aminés mercuroréducteurs, l'un des plus actifs est le glycocolle, qui se différencie nettement à ce point de vue d'un acide aminé pourtant très proche, l'alanine, non mercuroréductrice. Pour préciser le mécanisme de cette mercuroréduction nous avons étudié l'action sur le glycocolle d'un réactif mercuriel simple, l'oxyde mercurique.

On oxyde $0^g.25$ de glycocolle par 8 fois son poids d'oxyde jaune de mercure en opérant à l'ébullition dans un milieu d'alcalinité sensiblement normale en soude et avec une concentration en glycocolle de 5 pour 100. Il se produit un précipité d'abord brun, puis gris, constitué par un mélange de mercure métallique et d'oxyde mercureux. En même temps, il se dégage de l'ammoniac que l'on entraîne par la vapeur d'eau et recueille dans un acide titré. Le chiffre d'ammoniac obtenu est de $0^g,039$ au lieu de $0^g,0566$ que devrait fournir la désamination totale ; 69 pour 100 seulement de l'azote du glycocolle se dégagent donc à l'état d'ammoniac. Cette proportion varie avec les doses de glycocolle soumises à l'oxydation et d'autres conditions d'expérience : vitesse de chauffe, rapport entre les quantités d'oxyde de mercure et de glycocolle, ordre d'addition des réactifs.

Dans la liqueur privée d'ammoniac, la recherche des acides volatils a permis de déceler la présence d'acide carbonique, de nitrile formique et d'acide formique, ce dernier en très petite quantité. Le gaz carbonique a été dosé sous forme de carbonate de baryum. Pour 1^g de glycocolle, on trouve $0^g,034$ de gaz carbonique. Avec la même dose de glycocolle, on trouve, par la technique cyanoargentimétrique, $0^g,0248$ de nitrile formique. Il n'a pu être décelé d'acide acétique. La recherche de l'aldéhyde formique, si souvent signalée dans les produits d'oxydation du glycocolle par divers réactifs, a également été négative ainsi que celle des aldéhydes en général.

([1]) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 65.

Après séparation des acides volatils, l'acide glycolique a été recherché sur la liqueur résiduelle par la réaction de Eegriwe au dioxy-2.7-naphtalène, en milieu sulfurique. Cette recherche a été positive. Il semble donc que la première phase de la destruction du glycocolle sous l'action de l'oxyde de mercure en milieu alcalin consiste surtout en une hydrolyse avec production d'ammoniac et d'acide glycolique. La deuxième phase doit vraisemblablement consister en l'oxydation de cet acide. Les produits possibles de cette oxydation : acides glyoxylique et oxalique, ont été recherchés.

Pour l'acide glyoxylique, seule la réaction de Hopkins avec le tryptophane en milieu sulfurique a été faiblement positive. Il n'a pu être obtenu ni phénylhydrazone, ni dérivé de condensation avec l'acétophénone. L'acide glyoxylique, s'il se forme, est donc oxydé sitôt sa formation.

L'acide oxalique a pu être caractérisé; il est pour la plus grande part fixé sur le précipité mercuriel dont on peut le libérer par action de l'hydrogène sulfuré.

Les acides aminodiglycolique et aminotriglycolique qui se forment, comme l'a montré Siegfried (²) dans l'action du chlorure mercurique sur le glycocolle en milieu neutre, n'ont pu être décelés.

Les travaux de Fosse sur la production de l'urée dans l'oxydation des protides nous ont conduit à rechercher en outre l'urée et son précurseur probable, l'acide cyanique : les résultats ont été négatifs.

Étant donné l'abondance relative des produits formés dans l'oxydation du glycocolle, nous avons cherché s'il n'existait pas une donnée plus simple dans la quantité d'oxygène consommé. Le dosage iodométrique du mercure réduit montre que cette quantité varie avec les conditions d'expérience et en particulier avec la concentration en glycocolle, sans qu'il soit jamais possible d'aboutir à une équation simple.

Conclusions. — La réduction de l'oxyde jaune de mercure en milieu alcalin par le glycocolle est une réaction complexe variant avec les conditions expérimentales. Elle s'accompagne de la production d'ammoniac et d'acides glycolique et oxalique comme produits principaux, de nitrile formique, d'acide formique et de gaz carbonique comme produits accessoires.

(²) *Z. physiol. Chem.*, **73**, 1911, p. 194-203.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le bibromure stable du cyclohexadiène-1.3.* Note (1) de MM. **Pierre Bedos** et **Adrien Ruyer**, présentée par M. Paul Sabatier.

Farmer et Scott (2) ont établi que l'action du brome sur le cyclohexadiène-1.3, à —15°, dans le chloroforme ou dans l'hexane, engendre initialement un mélange de deux bibromures, l'un liquide et l'autre solide F. = 68°, qui s'isomérisent ensuite en un troisième bibromure fusible à 108°. Celui-ci, décrit antérieurement par divers auteurs, représente donc le terme stable de la bromuration de ce carbure, et, à ce titre, il serait intéressant de connaître exactement sa structure (I ou II) :

```
         CH Br                      CH Br
   H²C ╱      ╲ CH           H²C ╱      ╲ CH Br
      |        ‖                |        |
   H²C ╲      ╱ CH           H²C ╲      ╱ CH
         CH Br                      CH
          (I).                      (II).
```

On lui attribue généralement la constitution d'un dibromo-1.4-cyclohexène-Δ_2 (I), mais l'argument classique tiré de la non fixation du brome perd beaucoup de sa valeur du fait que les trois bibromures issus du cyclohexadiène-1.3 présentent la même anomalie ; d'ailleurs la bromuration du bromo-1-cyclohexène-Δ_2 lui-même est déjà une réaction anormale.

Nous avons préparé le bromo-1-cyclohexène Δ_2 par action de HBr gazeux sec, à —10°, sur le cyclohexadiène 1-3, sans solvant (3); sa constitution a été fixée par hydrolyse en cyclohexénol Δ_2. Ses constantes sont : $E_{26} = 71°,5$, $D_4^{28} = 1,3954$, $n_D^{28} = 1,52734$, RM = 35,40 (théorie pour $C^6H^9Br|^=$: 35,00); son spectre Raman (déterminé par M. Canals) renferme une raie éthylénique de fréquence normale : 103 (f), 233 (f), 335 (f), 396 (F), 452 (f), 523 (m), 578 (F), 643 (f), 722 (f et floue), 821 (f), 869 (f), 879 (f), 995 (f), 1134 (f), 1182 (m), 1229 (m), 1430 (m), **1632** (TF), 2895 (milieu d'une large bande), 3026 (m).

Sa solution dans CCl^4 anhydre, additionnée de quelques gouttes de brome, vers + 15°, reste colorée durant 15 à 20 minutes, puis la réaction se déclenche et devient alors instantanée, mais avec libération abondante d'acide bromhydrique : la quantité de brome absorbé est sensiblement une fois et demie la quantité théorique, dont un tiers environ utilisé en réaction de substitution. Le produit de la réaction est constitué par un mélange de dérivés polybromés difficiles à séparer (4).

---

(1) Séance du 26 avril 1937.

(2) *J. Chem. Soc.*, 1929, Part I, p. 172.

(3) Courtot et Pierron, *Bull. Soc. Chim.*, **45**, 1929, p. 288 : chloro-cyclohexène.

(4) Voir Crossley, *J. Chem. Soc.*, **85**, Part II, 1904, p. 1422; et Zelinsky, et Gorsky, *D. ch. Ges.*, **44**, 1911, p. 2312.

Le spectre Raman du bibromure F = 108° dans CS^2, quoique peu intense, confirme l'existence de la double liaison : 345 (f), 401 (f), 608 (f), 995 (f), 1176 (f), 1489 (f), 1538 (F), 1636 (f). Mais celle-ci présente une grande inertie chimique : elle ne fixe pas le brome et, d'après les essais de Farmer et Scott (*loc. cit.*), elle résiste à l'oxydation (permanganate, acide chromique, ozone). En outre elle ne fixe ni l'oxygène de l'acide perbenzoïque en solution éthérée, ni l'hydrogène en présence de platine : on constate simplement dans ce dernier cas une éliminination lente de HBr.

Par contre, ses atomes de brome jouissent d'une aptitude exceptionnelle à la substitution par alcoolyse ou par hydrolyse. Avec l'alcool méthylique absolu, en présence de bicarbonate de soude, la réaction, très rapide au début, vers 65°, s'arrête lorsque les deux tiers environ du brome sont déplacés. On isole un liquide E_{12} = 78°-83° (Br °/₀ = 18; — OCH^3 °/₀ = 29 environ) constitué vraisemblablement par un mélange de diméthoxy-1.4-cycloxhexène Δ_2 (III) et de bromo-1-méthoxy-2-cyclohexène Δ_3 (IV), dont le brome, en β de la double liaison, ne jouit plus de la même mobilité.

L'hydrolyse du bibromure (F. = 108°) peut être réalisée à froid, lentement, par la soude à 10 pour 100, et le glycol engendré dans ces conditions est constitué presque uniquement par du cyclohexène-Δ_3-diol-1.2 trans. F. = 77° (VI). L'eau seule, devenant acide progressivement, provoque rapidement l'hydrolyse vers 90-95° en donnant le même cyclohexène-Δ_3-diol-1.2 trans, accompagné d'un nouveau glycol, le cyclohexène-Δ_3-diol-1.2 cis (VI), liquide (bis paranitrobenzoate se présentant sous deux formes : longs filaments soyeux F. = 117° labile et petits prismes, F. = 137°, stable); celui-ci, par hydrogénation (H^2, Pt), donne le cyclohexane-diol-1.2 cis (F. = 99°). Enfin, l'eau en présence d'un excès de bicarbonate de soude fournit, en plus des glycols obtenus précédemment, un troisième et nouveau glycol, le cyclohexène-Δ_2-diol-1.4 cis (V), liquide, dont la constitution a été établie avec certitude par hydrogénation (H^2, Pt) en cyclohexane-diol-1.4 cis (F. = 102°) :

L'obtention de ces trois glycols éthyléniques, par hydrolyse du même bibromure (F. = 108°), met en évidence une isomérisation partielle pendant

la substitution des atomes de brome, qui, jointe à l'inaptitude réactionnelle de la double liaison, rend assez délicate la fixation définitive de la structure de ce bibromure stable du cyclohexadiène-1.3.

CRISTALLOGRAPHIE. — *La biréfringence des cristaux liquides est-elle indépendante de l'action des parois ou de l'action du champ magnétique ?* Note de M. **Pierre Chatelain**, présentée par M. Charles Mauguin.

On peut obtenir des préparations de liquides nématiques d'orientation uniforme dans toute leur étendue, en fondant ces corps entre deux lames de verre dont les faces en regard ont été frottées parallèlement sur du papier. La lame biréfringente ainsi obtenue est équivalente à une lame taillée dans un cristal uniaxe parallèlement à l'axe optique, celui-ci étant dirigé suivant la direction de frottement.

J'ai montré que les indices d'une telle lame varient beaucoup avec la température; cela est dû à l'agitation thermique des molécules qui oscillent de plus en plus autour d'une position moyenne quand la température croît. Cette position moyenne est imposée par les parois des lames de verre qui limitent la préparation et par le champ moléculaire.

Il est intéressant de rechercher si cette action des lames est superficielle ou si elle se fait sentir jusqu'à une distance assez grande en modifiant l'amplitude des oscillations des molécules. Dans cette dernière hypothèse on devrait constater que le retard optique introduit par une lame de cristal liquide entre le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire n'est pas proportionnel à l'épaisseur traversée.

C'est ce que j'ai cherché à vérifier en étudiant les franges de biréfringence d'un biseau obtenu en fondant du para-azoxyphénétol entre deux lames de verre formant entre elles un petit angle. La direction de frottement étant parallèle à l'arête du prisme, les franges de biréfringence sont rectilignes et parallèles à cette direction. J'ai pu les observer, dans les cas les plus favorables, jusqu'à une épaisseur de 7/10e de millimètre; c'est sans doute la couche la plus épaisse de liquide nématique orientée par la seule action des parois observée jusqu'ici. Les franges ont été photographiées et leur distance mesurée avec une machine à diviser; cette distance est constante depuis la première jusqu'à la dernière, qui correspondait à un retard de 435 fois la longueur d'onde de la raie verte du mercure.

Cette expérience, répétée pour diverses valeurs de la température et

aussi en remplaçant le para-azoxyphénétol par le para-azoxyanisol, conduit toujours à la même conclusion : *le retard est proportionnel à l'épaisseur, l'amplitude des oscillations thermiques des molécules reste la même, qu'elles soient près ou loin de la paroi.*

Le biseau précédent a été placé entre les pôles d'un électroaimant de telle sorte que les lignes de forces soient parallèles à l'arête du prisme; les actions des parois et du champ sont alors concordantes. Les franges de biréfringence sont observées en lumière monochromatique avec un microscope polarisant, la 400e frange est amenée au point de croisée des fils du réticule. Un régime très stable de température étant établi, on ferme puis ouvre le circuit de l'électroaimant. Aucun déplacement des franges n'est observé, même lorsque le champ atteint 20000 gauss. Comme un déplacement de 1/10e de l'interfrange est visible, il faut en conclure que, dans ces conditions, le champ magnétique ne fait pas varier la biréfringence de plus de 1/4000e de sa valeur.

Il serait important de préciser encore cette action; un analyseur à pénombre permettant d'apprécier des variations du retard beaucoup plus faibles a été essayé sans succès pour deux raisons :

1° avec des corps aussi biréfringents et aussi sensibles à l'action de la température il est difficile d'avoir une lame produisant le même retard dans toute son étendue.

2° les cristaux liquides diffusent beaucoup de lumière totalement dépolarisée, ce qui diminue la sensibilité de l'analyseur.

On peut donc conclure que, dans tout le domaine d'existence à l'état de liquide anisotrope du para-azoxyphénétol et du para-azoxyanisol, le champ magnétique ne diminue pas de façon appréciable l'amplitude des oscillations thermiques des molécules. Le couple qu'il exerce est très petit vis-à-vis du couple dû au champ moléculaire.

Cette expérience n'est pas contradictoire avec les recherches des auteurs [1] qui ont montré la possibilité d'orienter les liquides nématiques dans le champ magnétique; elle prouve seulement que, si le champ magnétique permet de régulariser l'orientation d'éléments biréfringents, il n'en modifie pas la biréfringence.

---

[1] C. Mauguin, *Comptes rendus*, **152**, 1911, p. 1680; V. Fréedericksz et V. Zolina, *Zeits. Krist.*, **79**, 1931, p. 255.

GÉOLOGIE. — *Sur la liaison du granite, de microgranite et de rhyolite dinantiens dans la partie Est du Massif de Guéret.* Note de M. **André Demay**, présentée par M. Louis de Launay.

J'ai signalé (1) des observations qui prouvent l'âge carbonifère du granite de Gannat, du granite de Gelles et du granite de Guéret. J'indiquais en particulier la présence presque constante de microgranite en bordure des lambeaux dinantiens et notais aussi en certains points la continuité du granite, de microgranite et de rhyolite. De nouvelles recherches dans la région de Châteauneuf-les-Bains me permettent de confirmer et de préciser ces conclusions.

Le passage progressif du granite à grain moyen, riche en biotite, du Massif de Guéret, à un granite plus clair, sans muscovite, et à un granite aplitique, plus ou moins riche en muscovite, peut être observé près du pont de Chambon, au nord de la Chaux et au sud de Vignolles.

Le passage de ce granite à muscovite au microgranite et à la rhyolite apparaît clairement sur le terrain au premier coude du chemin de Montmartin, à partir du bac de Châteauneuf et sur la route d'Ayat (à 1^{km} sud-est du village). Le microscope révèle, dans le détail des formes minéralogiques et des structures, des transitions qui ne laissent aucun doute quant à la réalité du passage lithologique. Sur la route d'Ayat, on observe : *a.* une aplite à structure en partie granulitique, mais présentant encore beaucoup de quartz granitique et de la muscovite. La biotite, souvent verdie ou chloritisée, possède la forme habituelle des biotites de granite, mais il existe quelques biotites hexagonales analogues à celles des microgranites (H 74) (2); *b.* une aplite proche d'un microgranite avec des parties microgranulitiques et micropegmatiques, encore un peu de muscovite et des plages de quartz où se laisse deviner la forme d'anciens cristaux de quartz bipyramidé accrus aux dépens des cristaux voisins (H 67); *c.* un microgranite riche en phénocristaux, avec une pâte microgranulitique ou pétrosiliceuse et des couronnes de fibres pétrosiliceuses rayonnantes qui ressemblent parfois à des sphérolites irréguliers et incomplets. Les grands quartz corrodés ont leur forme cristalline normale en dehors des golfes de corrosion. Mais on voit quelques nids de quartz et de biotite, des éponges granulitiques, un peu de micro-

(1) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 784; *C. R. Soc. Géol.*, 5e série, **5**, 1935, p. 215.

(2) Numéros des plaques minces conservées à l'École des Mines.

pegmatite imparfaite qui rapprochent ce type du précédent (H72); *d.* un microgranite comportant une pâte surtout pétrosiliceuse, riche en couronnes de fibres rayonnantes, et seulement de petites parties microgranulitiques (H73); *e.* une rhyolite grise presque aphanitique, analogue à celle décrite ci-dessous.

De même, sur le chemin de Montmartin, au-dessus du bac, on observe : *a.* le granite à muscovite à structure microscopique nettement granitique dans l'ensemble, avec du quartz en plages de forme anguleuse, mais présentant cependant quelques quartz bipyramidés et quelques parties microgranulitiques (H. 62); *b.* un microgranite riche en phénocristaux d'orthose, plagioclases, quartz bipyramidé avec des biotites verdies, en partie hexagonales, une pâte surtout micropegmatique, parfois pétrosiliceuse, parfois même presque entièrement éteinte entre nicols (H. 33); *c.* une rhyolite avec des phénocristaux dans une pâte surtout pétrosiliceuse ou presque entièrement éteinte entre nicols, en partie microlitique, et avec développement secondaire de biotite fine orientée (H. 20).

A 400^m environ de cette coupe et 200^m des rhyolites noires du lambeau de Vignolles, la roche qui affleure au collet au-dessus des Grands Bains de Châteauneuf représente d'une manière remarquable un type de transition entre granite et microgranite. L'aspect microscopique dans l'ensemble est granitique avec du quartz en plage (H. 75). Mais beaucoup de biotites montrent des sections hexagonales comme dans les microgranites et il existe autour de quelques cristaux de feldspath ou de quartz une couronne de fibres pétrosiliceuses rayonnantes, qu'il y a lieu de rapprocher de celles décrites plus haut dans les microgranites de la route d'Ayat.

En dehors des séries continues décrites ci-dessus, l'observation met en évidence des complications qui sont dues à des failles et peut-être aussi, dans certains cas, à une montée du magma dans des parties consolidées antérieurement. Il est possible qu'une partie des rhyolites noires soit postérieure au granite. Comme des filons de microgranite traversent le granite, il est bien probable qu'il y a eu encore des coulées et des projections d'éléments volcaniques après sa consolidation ([3]).

([3]) Une partie du Viséen supérieur détritique peut également être postérieure au granite si l'on en juge d'après quelques faits signalés par M. de Launay et d'après une observation de MM. J. Jung et G. Garde, près de Vignolles, que j'ai citée dans ma première Note, en prenant parti, non sur le fait lui-même, mais sur les conséquences générales qui en avaient été tirées quant à l'âge des granites du nord-ouest du Massif Central.

De toute façon, le métamorphisme de tufs ou rhyolites viséens, que j'ai signalé dans ma première Note et, mieux encore, le passage du granite à des microgranites et rhyolites dinantiens, identiques aux roches qui ont été décrites avec beaucoup de détail dans la belle étude de M. de Launay, sur les roches éruptives carbonifères de la Creuse ([4]) prouvent, d'une part, l'âge dinantien et même sans doute viséen du granite de Guéret et, d'autre part, la montée du magma granitique jusqu'à la surface du sol et l'existence de dômes, coulées ou tufs volcaniques liés à cette montée dans la partie nord-ouest du Massif central, c'est-à-dire d'éruptions aréales (au sens de R. Daly). Un phénomène de cette nature n'a pu être démontré que sur très peu de points. M. P. Billings a décrit dans le Wisconsin le passage d'un granite précambrien à un « porphyre rhyolitique » massif et à une rhyolite ([5]). Un phénomène analogue a été admis, mais en général sans que le passage effectif des divers types l'un à l'autre ait pu être observé, par A. G. Högbom, H. Cloos, Alb. Michel-Lévy, L. Barrabé.

Quant au granite de Guéret, les conclusions précédentes, en dehors de leur intérêt au point de vue des rapports entre les phénomènes éruptifs profonds et les phénomènes volcaniques, entraînent, comme je l'ai déjà indiqué en 1935, des conséquences importantes pour la structure du Massif Central.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la toxicité et sur l'antagonisme de quelques anions dans des cultures de Saprolégniées*. Note ([1]) de M. et Mme **Fernand Moreau**.

Nous avons consacré deux Notes ([2]) à la toxicité de quelques cations pour les Saprolégniées et aux actions d'antagonisme qui s'exercent entre eux dans les cultures de ces Champignons. Les résultats qu'elles résument devaient nous conduire à l'étude des mêmes phénomènes offerts dans les mêmes conditions par les anions.

Les expériences rapportées ici concernent, comme les précédentes, l'*Achlya colorata* Pringsh., que nous avons soumis en culture pure à l'action

---

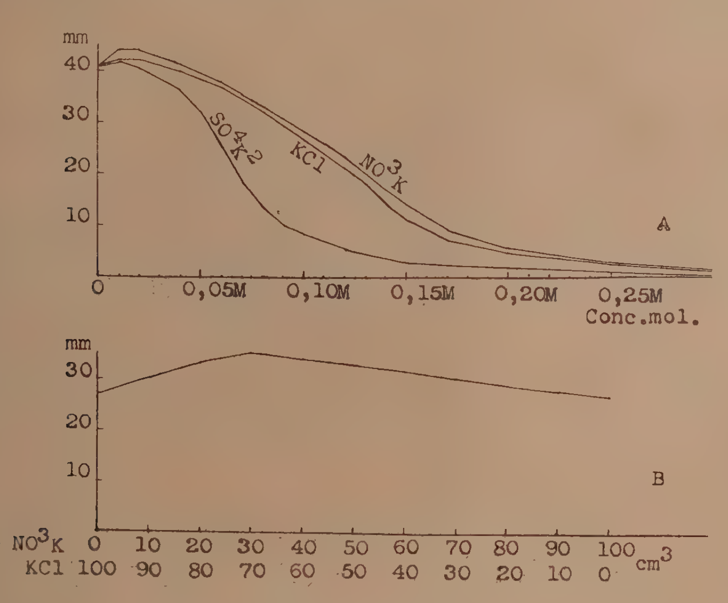
([4]) *Bull. Serv. Carte géol. France*, **12**, 1902, p. 185.

([5]) M. P. Billings, *Proc. Amer. Arts and Sciences*, **63**, 1928, p. 90.

([1]) Séance du 26 avril 1937.

([2]) F. Moreau (et Mme), *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2175; **203**, 1936, p. 809.

de divers sels d'un même métal, seuls ou en mélange. Nous avons choisi les sels de potassium en raison de la faible toxicité de leur cation, qui permet d'observer, sur une plus grande étendue, l'action de concentrations variées sur les cultures. Comme précédemment, nous ajoutons des sels en diverses proportions à un milieu de base, constitué ici par le liquide de Sabouraud au maltose, appauvri au 1/40e.



A. — Croissance de l'*A. colorata* (culture de 5 jours) en fonction de la concentration moléculaire en NO^3K, KCl et SO^4K^2.

B. — Croissance de l'*A. colorata* (culture de 5 jours) en fonction de la composition saline d'un milieu constitué par un mélange de NO^3K 0,12 M et KCl 0,115 M.

D'une façon générale, de très faibles doses des sels employés activent légèrement la croissance ; des doses plus élevées, environ 0,02M pour le sulfate de potassium, 0,04M pour le chlorure, 0,05M pour le nitrate, ralentissent le développement. Ces doses contrarient déjà la formation des organes reproducteurs qu'inhibent des doses élevées. Des doses plus élevées encore arrêtent totalement la croissance.

Si l'on compare l'action sur la croissance de sels halogénés de potassium, on constate que le chlore, le brome, l'iode se rangent dans l'ordre qui précède (qui est celui de leurs poids atomiques croissants) selon leurs

toxicités croissantes. Ce résultat est conforme à celui obtenu par Clark ([2]) et par Coupin ([3]) avec des matériels différents du nôtre.

L'action comparée sur la croissance du nitrate, du chlorure et du sulfate de potassium se laisse traduire par la figure A; l'ion NO^3 est le moins toxique des anions intéressés par elle, l'ion Cl l'est à peine plus, l'ion SO^4, bivalent, l'est davantage. L'ordre indiqué par Coupin, qui attribue des équivalents toxiques 3,0, 2,3 et 1,9 respectivement au nitrate, au sulfate et au chlorure de potassium est encore ici respecté.

Le mélange deux à deux des sels précédents permet de mettre en évidence des phénomènes d'antagonisme entre les anions. La courbe B, établie selon les procédés exposés par Osterhout ([4]), montre qu'il y a antagonisme entre les anions NO^3 et Cl. Un antagonisme semblable s'exerce entre les anions NO^3 et SO^4, ainsi qu'entre les anions SO^4 et Cl.

Ces divers phénomènes, d'une part action favorisante, retardatrice ou inhibitrice de la croissance, d'autre part, influences antagonistes des ions, ont été peu étudiés jusqu'ici avec les anions. Ils jouent sans doute, avec les phénomènes relatifs aux cations que nous avons signalés, un rôle important dans la croissance des Saprolégniées, et plus généralement des Champignons, dans les conditions culturales et dans leurs stations naturelles.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phénomènes de croissance provoqués chez les végétaux, à la suite d'injections d'hétéro-auxine (acide indol-β-acétique).* Note de M. **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. Auguste Béhal.

Depuis la découverte, en 1934, de l'hétéro-auxine ou acide indol-β-acétique dans l'urine ([1]) et son extraction laborieuse du plasmolysat de levure ([2]) (1^{mg},2 pour 50^{kg}), ce produit, dont la synthèse est facile, a fait l'objet de nombreuses recherches et applications chez les végétaux ([3]). C'est ainsi qu'on lui reconnaîtrait, entre autres propriétés, celles de provoquer l'élon-

([2]) *Bot. Gaz.*, 28, 1899, p. 289.
([3]) *Rev. gén. de Bot.*, 12, 1900, p. 177.
([4]) *Bot. Gaz.*, 58, 1914, p. 178.

([1]) F. Kögl, A. J. Haagen-Smit et H. Erxleben, *Zeit. physiol. Chem.*, 228, 1934, p. 90-103.
([2]) F. Kögl et D. G. Kostermans, *Zeit. physiol. Chem.*, 228, 1934, p. 113-122.
([3]) Voir bibliographie M.-M. Janot, *Bull. Soc. chim. biol.*, 18, 1936, p. 1741-1768.

gation des membranes cellulaires et la formation de racines normales ou adventives et de radicelles, de produire des tumeurs à caractères néoplasiques par multiplication cellulaire ([4]) et des tubérisations par agrandissement isodiamétrique des cellules sans multiplication ([5]).

La technique la plus utilisée jusqu'ici est celle préconisée par F. Laibach lors de ses essais avec les pollinies d'orchidées ([6]), puis avec l'acide indol-β-acétique ([7]). Elle consiste en un badigeonnage d'une surface donnée de la plante au moyen d'une solution aqueuse d'hétéro-auxine adsorbée par de la lanoline ou un mélange de glucose, agar-agar et talc ([8]), ou encore à plonger dans une solution d'auxine la base du végétal expérimenté.

J'ai eu recours à l'emploi d'une technique posée par le problème suivant : quelle serait la réaction d'une tige pourvue d'une cavité médullaire après introduction, dans cet espace, d'une solution d'auxine ? L'expérience ne pouvait être réalisée évidemment que sur des tiges à cavité centrale compartimentée par des diaphragmes nodaux. Une plante se prête fort bien à cette étude, c'est *Polygonum cuspitadum* Sieb. et Zucc.

Technique. — On choisit des sujets ayant en moyenne 80^{cm} de hauteur. Au sommet de l'entre-nœud retenu pour l'injection, on introduit, jusque dans la cavité centrale, une aiguille à injection hypodermique dont le rôle est d'assurer le départ de l'air chassé par l'injection à un niveau légèrement inférieur de la solution d'hétéro-auxine. Cette injection est faite au moyen d'une deuxième aiguille montée sur une seringue graduée. J'ai utilisé de l'acide indol-β-acétique de synthèse, fusible à 164-165°, en solution aqueuse récente à 0^{g},10 pour 1000$^{cm^3}$. La contre-épreuve est conduite simultanément sur une tige témoin du même individu, avec de l'eau distillée.

Résultats. — Dans ces conditions on observe, après une dizaine d'heures, une courbure de la tige atteignant son maximum après 24 heures et se maintenant pendant plusieurs semaines. Cette courbure est tout à fait comparable à celle provoquée par l'application externe de « pommades » à l'auxine. Mais, alors que par *badigeonnage* et pour le végétal étudié, c'est au lieu même du traitement que se produit la courbure, si l'âge de la

---

([4]) T. Solacolu et D. Constantinesco, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 437-439, et **204**, 1937, p. 290-292.

([5]) P. Chouard et R. Castau, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1211-1213.

([6]) F. Laibach, *Ber. d. deutsch. bot. Ges.*, **51**, 1933, p. 386-392.

([7]) F. Laibach, *ibid.*, **53**, 1935, p. 359-364.

([8]) F. Laibach et R. Lotz, *B. Z.*, **288**, 1936, p. 250-256; *Die Gartenbauwissenschaft*, **11**, 1937, p. 65-79.

région intéressée n'est pas trop grand; par *injection*, on constate, sauf dans le cas d'un espace internodal en voie de croissance très active, que c'est toujours à un espace inter-nodal *supérieur*, immédiatement ou plus éloigné, que se manifeste la courbure.

Remarques. — *a.* Il n'est pas douteux que la solution ainsi introduite dans la cavité médullaire est véhiculée par les vaisseaux du bois au niveau des entre-nœuds supérieurs et qu'ici, contrairement aux observations antérieures, l'hétéro-auxine est tout d'abord transportée dans le sens de la sève ascendante.

b. Ces expériences confirment qu'il existe au cours du développement de la tige une période au delà de laquelle l'organe ne réagit plus à l'auxine et que l'effet dépend de la nature des tissus stimulés ([5]).

c. On peut s'étonner que le premier entre-nœud sensible réagisse par une courbure traduisant une dissymétrie d'élongation pouvant atteindre une différence de longueur de 15^{mm} et non par une simple croissance sensiblement rectiligne, la plante étant assez régulièrement cylindrique. On n'aperçoit, à priori, aucune raison justifiant une absorption dissymétrique de l'hétéro-auxine suivant les diverses génératrices. Ces essais ont été poursuivis sur des plantes en pleine terre, à l'air libre, dans une cour intérieure et toutes les courbures s'étant produites dans le même sens, vers la lumière, il est vraisemblable que le phototropisme intervient dans le phénomène.

d. L'étude anatomique en cours apportera sans doute quelques éclaircissements; des résultats actuels il semble bien que l'on assiste uniquement à une élongation cellulaire sans multiplications anormales.

Conclusion. — La méthode de l'injection dans la cavité centrale d'une tige est susceptible de rendre de grands services, car elle est simple, rapide et se prête à des dosages et des comparaisons faciles.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Remarques sur l'utilisation des plantules aseptiques pour l'étude de la formation des tumeurs.* Note de M. **Albert Berthelot** et M[lle] **Germaine Amoureux**, présentée par M. Félix Mesnil.

Au cours des recherches dont nous avons déjà rendu compte ([1]), toutes nos expériences ont porté sur de jeunes plantules cultivées aseptiquement

---

([1]) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 629; 204, 1937, p. 517.

pendant le printemps et l'été; nous avons essayé de les répéter durant l'automne et l'hiver. Nous avons dû maintenir nos cultures au laboratoire où elles se sont trouvées soumises à de grandes variations de température. Pour obvier, tout au moins, aux mauvaises conditions d'éclairement que nous imposait la saison, nous fournissions à nos plantes un éclairage d'appoint de 1000 lux et d'une durée de 4 heures, en les exposant, après la chute du jour, à la lumière de lampes à incandescence survoltées dont le rayonnement comportait de l'ultraviolet moyen (limite inférieure 2800 Å).

Malgré le verdissement rapide, et peut-être parce que cette lumière artificielle comporte une grande intensité de rayonnement infrarouge, nous avons constaté qu'à la suite des inoculations superficielles avec *B. tumefaciens*, les lésions apparaissaient plus tardivement, restaient souvent stationnaires, et ne présentaient pas si nettement la tendance à l'extension que manifestaient les tumeurs précédemment obtenues sur des plantes cultivées uniquement à la lumière du jour.

Quoi qu'il en soit, et avec quelques précautions, on peut utiliser les plantules aseptiques aussi bien pendant l'hiver que durant la période normale de végétation; mais, pour ce qui concerne leur application aux recherches sur les agents carcinogènes chimiques ou physiques, nous avons déjà pu constater qu'il est indispensable, afin d'éviter toute erreur dans l'interprétation des résultats, d'accorder, en tous temps, une attention particulière aux détails de technique.

C'est ainsi qu'il faut absolument veiller, lorsqu'on désire faciliter la pénétration d'une substance néoplastique dans une région quelconque d'une plante, à n'y déterminer que des lésions très légères, car, en raison de la croissance rapide des plantules, les plaies s'élargissent et mettent à jour les tissus profonds. Ceux-ci, en pleine prolifération, font souvent hernie à la surface et forment des amas cellulaires, réalisant en quelque sorte des cultures de tissus qui s'étendent même, parfois, sur les régions voisines de la lésion primitive, et peuvent fort bien simuler une réaction néoplasique aux yeux d'un observateur non averti.

En outre, les conditions dans lesquelles vivent les plantules aseptiques déterminent à certains moments une abondante condensation de vapeur d'eau qui entraîne peu à peu les substances déposées intentionnellement sur certains points de la surface des jeunes plantes.

Il y a donc lieu de tenir compte de ces diverses causes d'erreur et de se contenter tout d'abord, dans l'étude des substances cancérigènes, de badigeonnages localisés pratiqués, sans léser l'épiderme, à l'aide des solutions

ou des suspensions d'une concentration suffisante en principe actif. Si, dans ces conditions, aucune réaction proliférative n'apparaît, on doit essayer l'action des mêmes substances sur des lésions déterminées par un large traumatisme et ayant déjà effectué l'évolution normale signalée plus haut.

Dans ce cas on doit encore se borner à des badigeonnages localisés. Si ce mode d'application ne donne aucun résultat, on peut injecter une gouttelette de solution active, mais, en opérant très légèrement avec une pipette effilée aussi finement que possible, ou avec de très fins tubes capillaires implantés dans les tissus.

En raison de l'entraînement possible des substances expérimentées, il importe, quelle que soit la technique employée, de surveiller aussi fréquemment que possible la persistance de l'agent néoplastique au point où il a été appliqué, afin d'assurer, au besoin, par de nouveaux traitements, la continuité de l'action irritante. Dans le cas des substances fluorescentes, cette surveillance est grandement facilitée par l'usage de la lumière de Wood. Enfin, pour toutes ces expériences sur des plantules et jeunes plantes cultivées aseptiquement, il est indispensable de multiplier les témoins dont certains ne doivent pas être traités par la lumière artificielle afin de pouvoir tenir compte, éventuellement, de son influence propre.

Au cours de nos essais poursuivis pendant l'hiver, nous avons également recherché s'il n'y aurait pas avantage à maintenir les plantules en expérience dès le début de leur germination à 25-27° en chambre obscure. Le développement beaucoup trop rapide des germes étiolés nous y a fait renoncer; toutefois nous avons constaté qu'il était utile de placer dans ces conditions, pendant deux ou trois jours, les tubes de culture où nous venions d'introduire des graines stérilisées. Nous y gagnons, d'une part une plus grande régularité des germinations, et, d'autre part, un développement particulièrement rapide des tumeurs du collet déterminées par *B. tumefaciens*. Dans ce cas, le séjour à l'étuve et à l'obscurité doit être maintenu encore quelques jours après l'inoculation. Par cette technique, une plantule, inoculée au troisième jour en transfixant la région du collet avec une très fine aiguille de verre enduite de *B. tumefaciens*, nous a donné, après 7 jours d'incubation à 25° dans l'obscurité, une tumeur translucide, bourgeonnante, qui ne mesurait pas moins de 10^{mm} de longueur sur 6^{mm} de largeur quand M. Bretey voulut bien la photographier, le quinzième jour après le semis.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultraviolet de quelques sels basiques de cuivre et autres produits fongicides et insecticides.* Note de MM. **Fernand Willaume** et **Osias Binder**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les substances étudiées ont été broyées et tassées dans un support placé en regard et au voisinage immédiat de la fente d'un spectrographe pour l'ultraviolet. La lumière de la source était réfléchie sur la substance étudiée par un petit miroir chromé et les spectres étaient enregistrés sur des plaques Lumière S. E. Après plusieurs essais, nous avons adopté une durée de cinq minutes comme temps de pose, en développant les plaques dans un révélateur au métol-hydroquinone pendant trois minutes. Comme source nous avons utilisé un tube à hydrogène de Challonge et Lambray alimenté sous 2000 volts et 4 milliampères. Dans les conditions où nous avons opéré, le fond continu de la source lumineuse s'étend jusqu'à 2500 Å.

Les spectres des produits étudiés ont été enregistrés au microphotomètre et leur lecture a été faite sur les courbes microphotométriques en se référant sur les raies fortes de l'hydrogène de longueurs d'onde respectives 4861 Å et 4340 Å.

Les spectres obtenus présentent des bandes d'absorption différentes pour chaque substance. Ces bandes correspondent à de grands coefficients d'absorption et se prolongent sur une gamme importante de longueurs d'onde.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons les longueurs d'onde correspondant à la tête de bande; toutefois, pour quelques produits dont le coefficient d'absorption est faible au début de la bande, nous indiquons entre parenthèses une deuxième longueur d'onde, à partir de laquelle l'absorption prend une valeur importante.

Substances.	Longueurs d'onde correspondant à la tête de bande.
$(HO)^2Cu$	4100
$Cl^2Cu.3CuO.4H^2O$	4050
$Cl^2Ca.3CuO.4H^2O$	4040
$SO^4Cu.5H^2O$	3950 (2970)
$SO^3.2CuO$	4200
$SO^3.3CuO.2H^2O$	3780
$SO^3.4CuO.4H^2O$	4080

Substances.		Longueurs d'onde correspondant à la tête de bande.
Bouillie bordelaise (¹) fraîchement précipitée, séchée non lavée.	Directe	4080
	Inverse	4080
	Simultanée	4080
Bouillie bordelaise séchée après que l'équilibre est atteint.	Directe	4080
	Inverse	4080
	Simultanée	4080
Bouillie Michel Perret		3950
$2CO^2.3CuO.H^2O$		4060
$CO^2.2CuO.1,5H^2O$		4100
Bouillie bourguignonne (²) fraîchement précipitée, séchée non lavée.	Directe	4100
	Inverse	4100
	Simultanée	4100
Bouillie bourguignonne séchée après que l'équilibre est atteint.	Directe	4100
	Inverse	4100
	Simultanée	4100
$(PO^4)^2Cu^3.3H^2O$		3820
$(AsO^4)^2Cu^3.4H^2O$		3850
$(BO^2)^2Cu$		4070
$(C^2H^3O^2)^2Cu.5H^2O$		4080 (3320)
$(C^4H^4O^6)Cu.3H^2O$		3710
CO^3Na^2		3900
$(HO)^2Ca$		3680 (2530)
CO^3Ca		3770
Pigment coloré R. Lance (³)		3820 (2570)
$SO^4H^2(C^9H^7NO)^2$ (sulfate acide d'orthoxyquinoléine)		4550 (4170)

On observera que la bouillie bordelaise, qu'elle soit préparée par la méthode directe, inverse ou simultanée (⁴), conserve le même spectre d'absorption ; il en est de même pour la bouillie bourguignonne.

La bouillie bordelaise fraîchement précipitée et séchée sans avoir été lavée, c'est-à-dire imprégnée d'eaux mères, a le même spectre d'absorption

---

(¹) Obtenue en faisant réagir 10^g $SO^4Cu.5H^2O$ sur 10^g $(HO)^2Ca$ dans 1000^{cm^3} H^2O.

(²) Obtenue en faisant réagir 10^g $SO^4Cu.5H^2O$ sur $4^g,7$ CO^3Na^2 dans 1000^{cm^3} H^2O.

(³) *Comptes rendus*, **172**, 1921, p. 1201.

(⁴) On distingue sous le nom de bouillie bordelaise *directe* celle qui est préparée en versant le lait de chaux dans la solution de sulfate de cuivre ; *inverse* celle qui est obtenue en versant la solution de sulfate de cuivre dans le lait de chaux ; et *simultanée* celle qui est réalisée en versant en même temps la solution de sulfate de cuivre et le lait de chaux dans le récipient où s'effectue la réaction.

que si elle est séchée seulement après que l'équilibre du système salin est atteint, ce qui prouve que, dans le premier cas, la réaction continue à se faire pendant le séchage jusqu'à équilibre; il en est de même pour la bouillie bourguignonne.

ZOOLOGIE. — *Sur l'activité des spermatozoïdes au niveau du canal hermaphrodite de l'*Helix pomatia. Note de M. **Jean-Louis Perrot**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les spermatozoïdes du canal hermaphrodite ne peuvent se distinguer morphologiquement des spermatozoïdes actifs, fécondants, qui se trouvent au niveau de la poche de fécondation ([1]) au moment de la maturité sexuelle.

Comme le sperme du canal hermaphrodite devient mobile en toute saison, lorsqu'on le place dans une solution de Ringer par exemple, j'ai multiplié les expériences suivantes :

1° Prélèvement d'une portion de canal et écrasement entre lame et lamelle. Le sperme, sur le pourtour de la préparation, devient rapidement mobile, puis l'activation se propage progressivement jusqu'au centre, pourvu que l'humidité de la préparation soit suffisante. Même en faisant une dissection très propre, il est impossible de ne pas amener une petite quantité de liquide interne de l'escargot, et c'est lui qui est responsable de la mobilité du spermatozoïde;

2° Prélèvement d'une portion de canal et immersion dans un excès de liquide interne de l'animal. L'activation se fait rapidement dans toutes les régions de la préparation;

3° Même expérience avec du liquide de Ringer. Résultat semblable;

4° Même expérience de la solution physiologique de NaCl à 7 pour 100. Résultat semblable.

Notons tout d'abord les points suivants :

1° La région prélevée du canal importe peu. Le sperme de la partie inférieure du canal hermaphrodite étant plus ancien que celui qui se trouve dans la portion supérieure, on aurait pu s'attendre peut-être à une différence dans leur comportement. — 2° La proportion des spermatozoïdes activés varie. Dans certains cas, le 100 pour 100 devient mobile, dans d'autres, une forte proportion reste immobile, bien que morphologiquement tous les spermatozoïdes soient semblables. — 3° La rapidité du phénomène varie. Le sperme peut devenir mobile pour ainsi dire immédiatement, ou parfois tarder 5 à 10 minutes. — 4° La date du prélèvement du canal hermaphrodite n'importe pas. En plein hiver, en janvier par exemple, les spermatozoïdes sont en

(1) J.-L. Perrot, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1216.

pleine vigueur. Les différences notées plus haut se trouvent chez des individus pris dans la nature et expérimentés en même temps. — 5° Ces variations semblent provenir de différences individuelles. Elles sont trop peu homogènes pour qu'on puisse en tirer des lois générales. Le degré de vitalité des *Helix* varie lui-même beaucoup. — 6° Le point important est que, dans la plupart des cas, une grande partie du sperme est capable de devenir mobile, et il ne faut pas des masses de spermatozoïdes pour féconder une cinquantaine d'ovocytes.

Pour serrer de plus près le problème, j'ai refait les mêmes expériences avec : 1° de l'eau de robinet et de l'eau distillée. Sous ces conditions, les spermatozoïdes, ou au moins certains d'entre eux, se mettent à se mouvoir, mais rapidement, par une sorte de flexion de leur *nuque*, ils s'enroulent sur eux-mêmes dans leur partie supérieure, d'une façon tout à fait caractéristique, puis s'immobilisent à nouveau; 2° de la solution de Ringer, qui, par ébullition, est privée d'O^2 libre. Le sperme devient mobile comme avec du Ringer simple; 3° de la solution physiologique de Na Cl, contenant du CO^2 (après barbotage de ce gaz dans la solution) ce qui rend le milieu nettement acide. Le sperme n'est activé que faiblement et temporairement; 4° de la solution précédente, mais neutralisée par du bicarbonate de soude, ce qui en somme n'est qu'un retour à la solution de Na Cl simple. Le sperme est activé.

On pourrait faire différentes hypothèses sur le déclenchement de la motilité de ces spermatozoïdes.

1° Le liquide de Ringer amènerait une substance déterminée, qui agirait sur le sperme. Mais la solution de Na Cl (sans $MgCl^2$) agit de même. — 2° Le liquide amènerait de l'O^2. Mais le Ringer bouilli a la même action que du Ringer normal. — 3° Le liquide diluerait le CO^2 pouvant provenir d'une motilité préalable des spermatozoïdes à l'intérieur du canal et ceux-ci seraient en quelque sorte sortis d'un état d'asphyxie. — 4° le liquide ne jouerait qu'un rôle mécanique en diluant le sperme très dense. — 5° le liquide imbiberait les spermatozoïdes, dans un état de déshydratation, et déclencherait ainsi une motilité persistante, pourvu que le milieu soit d'un pH favorable (voisin de celui des solutions physiologiques, tampons).

J'espère déterminer au cours de mes recherches, le ou les facteurs qui jouent un rôle dans ce phénomène. Pour l'instant, j'aimerais insister sur certaines cellules sécrétrices du canal hermaphrodite, qui pourraient fort bien être responsables de l'activation du sperme. La paroi du canal hermaphrodite de l'*Helix pomatia* est formée de deux sortes de cellules bien distinctes. En pratiquant des coupes à travers le conduit, longitudinalement

ou transversalement, on remarque, dans la région inférieure surtout, qu'une partie de la paroi du canal est constituée par de petites cellules, étroites, fortement ciliées, alors que l'autre partie est formée d'énormes cellules sécrétrices à gros noyaux et non ciliées. Notons que ces cellules sécrétrices, à vrai dire géantes à certains moments de l'année, sont souvent pénétrées par des spermatozoïdes (il y en a parfois, 2 ou 3 dans la même cellule), ce qui peut être un indice de leur rôle d'activation.

Il est intéressant aussi de remarquer que le déclenchement de l'activité des spermatozoïdes, par un des liquides précités, va quasi de pair avec le déclenchement de l'activité de la ciliation des cellules épithéliales du tractus génital.

Nous voyons donc que des liquides, en somme de constitution très banale, amènent la motilité des spermatozoïdes en apparence inertes, et le battement des cils d'un épithélium, sinon inactif, du moins très ralenti, ce qui permet d'admettre que le sperme du canal hermaphrodite pourrait devenir à un moment donné et sous certaines conditions apte à la fécondation.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en flavine de divers organes de l'Anguille.* Note de M. **Maurice Fontaine**, présentée par M. Paul Portier.

Les données actuelles sur la teneur en flavine des divers organes des Vertébrés inférieurs étant encore très rares et disparates, nous nous sommes proposé d'étudier la répartition de la flavine chez l'Anguille.

Nous avons tout d'abord dosé [1] la flavine chez l'Anguille *in toto* et constaté l'élévation de la teneur en flavine, au cours du développement, comme le montre l'exemple suivant :

	Longueur en millimètres.	Poids en grammes.	Teneur en flavine en γ par gramme.
Civelle stade VI A. III..........	79	0,390	1,8
Jeune Anguille jaune...........	116	1,625	3,7
Anguille argentée mâle........	410	115	5,1

L'étude de la teneur en flavine de divers organes a porté sur la grosse

---

(1) Pour la technique de dosage, voir A. Gourévitch, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 19, 1937, p. 125 et 527.

Anguille femelle argentée ([2]). Les organes étudiés, placés par teneur en flavine croissante, se rangent dans l'ordre suivant (teneur en flavine exprimée en γ par gramme de tissu frais) :

Sang, muscle (moins de 1), rate (2 à 3), branchies (3 à 4), cœur (4 à 5,4), rein (5), ovaire (5,3 à 6), foie (7,5 à 10), peau du dos (17 à 26).

Nous soulignerons la teneur en flavine extrêmement faible du muscle d'Anguille, qu'il est intéressant de rapprocher ([3]) de la très faible respiration résiduelle en présence de cyanures signalée par Dixon et Elliott pour les muscles de Poissons. Mais le résultat qui nous semble le plus intéressant à retenir est la teneur très élevée de la partie dorsale de la peau d'Anguille, qui est, pour cet animal, le tissu le plus riche en flavine. Cette teneur en flavine diminue quand on passe du dos aux flancs et arrive à être indosable (moins de 1 γ) pour les parties tout à fait ventrales et bien argentées. Nous avons trouvé des taux de flavine encore plus élevés dans la peau dorsale de jeunes Anguilles mâles argentées (teneurs allant jusqu'à 37 γ pour des Anguilles provenant de Martigues et conservées en eau de mer à Monaco).

Ce fait nous paraît d'autant plus intéressant à signaler que cette teneur en flavine élevée n'est pas générale chez tous les Poissons. Alors que nous avons trouvé des quantités importantes de flavine (quoique moindres que chez l'Anguille) dans les peaux de Murène et de Blennie ([4]), nous avons constaté l'absence de flavine en quantité notable dans la peau de Tanche, de Sargue et de Labre.

Dans celle-ci, la flavine est remplacée par une substance à fluorescence bleue qui est extraite exactement de la même façon que la flavine. Nous ne pouvons d'ailleurs affirmer qu'il n'existe pas trace de flavine dans la peau de ces derniers poissons, la fluorescence bleue intense pouvant masquer une faible fluorescence flavinique. Il y a néanmoins une différence très nette entre ces deux groupes de poissons, la peau des poissons à écailles paraissant caractérisée par une substance à fluorescence bleue et celle de poissons sans écailles (ou à écailles très petites et dissimulées) par une teneur élevée en flavine.

([2]) Anguilles provenant du Bassin de la Loire. Voir les caractères de ces Anguilles dans Boucher-Firly, *Thèse Fac. Sc. Paris*, 1935, p. 15-16.

([3]) Voir à ce sujet A. Gourévitch, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 19, 1937, p. 527.

([4]) Ces résultats seront publiés dans un autre Recueil.

VENINS. — *Variations géographiques du venin de* Bothrops atrox *L.* Note de M. **Jehan Vellard**, présentée par M. Maurice Caullery.

Au cours de mes recherches sur les venins ophidiques, j'ai eu souvent l'occasion d'observer des variations importantes de propriétés et d'activité entre échantillons différents d'une même espèce. A la suite de nouvelles études sur les venins vénézuéliens, j'ai été conduit à reprendre cette question avec des espèces de large distribution en Amérique du Sud.

Les variations observées sont de trois classes : individuelles, saisonnières et géographiques. Les deux premières sont peu importantes; d'ordre quantitatif et peu étendues, elles sont liées à l'état physiologique des animaux et dépendent du degré de concentration des éléments actifs du venin; le venin desséché se montre, à poids égal, plus actif après un long repos des glandes. Les variations géographiques ont été rarement signalées; elles peuvent être considérables et modifier complètement les caractères du venin.

Je prendrai comme exemple *Bothrops atrox*, espèce largement répandue dans les régions intertropicales chaudes de l'Amérique, du Mexique au centre du Brésil. Les exemplaires du Vénézuéla et des régions voisines présentent un polymorphisme accentué (dessin, coloris, nombre des écailles); ceux du Brésil, assez distincts des précédents, sont beaucoup moins variables. Les échantillons de venin étudiés proviennent du Vénézuéla, de la Martinique et du nord du Brésil; les résultats ont été comparés avec ceux publiés par Picado [1] à Costa-Rica. Les venins ont été recueillis et conservés en parfaites conditions, excluant toute possibilité d'erreur de ce fait.

Les diverses propriétés d'un venin ophidique sont liées à des éléments différents et sont susceptibles de variations indépendantes; elles ont été étudiées séparément.

Le venin du *B. atrox* du Brésil est le plus protéolytique des venins ophidiques sud-américains; ses propriétés anticoagulantes et anticomplémentaires sont très élevées; il est fortement coagulant, mais son action hémolytique est très faible. *In vivo* il produit des hémorrhagies à distance et un œdème hémorrhagique local considérable, suivi de nécrose étendue,

---

(1) C. Picado T., *Serpientes venenosas de Costa-Rica*, San Jose, Costa Rica, 1931.

provoquant de graves mutilations; son action neurotoxique est peu accusée:

Unité protéolytique, $0^{mg},1$ en relation à 1^{cm^3} de gélatine à 30 pour 100 en 24 heures; *unité anticomplémentaire*, $0^{mg},02$ en relation à $0^{cm^3},5$ de complément à $1/10^e$ en 60 minutes; *unité anticoagulante*, $0^{mg},1$ en relation à 1^{cm^3} de sérum et 1^{cm^3} de plasma fluoré en 60 minutes; *unité hémolytique*, $0^{mg},5$ en relation à $0^{cm^3},5$ de sérum et $0^{cm^3},2$ de globules de cheval en 60 minutes; *unité coagulante*, $0^{mg},0007$ à $0^{mg},0009$ en relation à 1^{cm^3} de plasma fluoré en 60 minutes. *Dose minima mortelle* par voie musculaire, $0^{mg},7$ à $1^{mg},5$ pour le pigeon, 4^{mg} à 6^{mg} pour le cobaye (300^{gr}), 8^{mg} à 12^{mg} pour le lapin; la voie veineuse est plus sévère, par suite de l'action coagulante du venin, pigeon $0^{mg},01$ à $0^{mg},10$; lapin $0^{mg},07$ à $0^{mg},15$.

Les échantillons du Vénézuéla se distinguent par leur propriétés coagulantes et hémolytiques très élevées; leur action protéolytique, anticomplémentaire et anticoagulante est faible. *In vivo*, ils se montrent très toxiques; ils sont peut mutilants et les gros œdèmes hémorrhagiques qu'il produisent n'aboutissent généralement pas à la nécrose.

Unité protéolytique, 2^{mg} en 72 heures, nulle en 24 heures; *unité anticomplémentaire*, $0^{mg},6$; *unité anticoagulante*, 2^{mg}; *unité hémolytique*, $0^{mg},008$; *unité coagulante*, $0^{mg},0001$. *Dose minima mortelle* par voie musculaire, $0^{mg},2$ à $0^{mg},4$ pour le pigeon; 1^{mg} à $1^{mg},5$ pour le cobaye; 2^{mg} à 3^{mg} pour le lapin; par voie veineuse, $0^{mg},006$ pour le pigeon; $0^{mg},01$ à $0^{mg},02$ pour le lapin.

Les échantillons de la Martinique (fer de lance), presque aussi protéolytiques que ceux du Brésil (u. anticomplém. $0^{mg},05$; u. anticoag. $0^{mg},5$), sont peu coagulants (u. coag. $0^{mg},03$); leur action hémolytique est légèrement inférieure à celle du venin vénézuelien. *In vivo*, ils se montrent peu sévères par voie veineuse, par suite de leur faible action coagulante (dose mortelle pour le pigeon 1^{mg} à $1^{mg}5$), mais ils possèdent une action neurotrope, marquée et une forte action nécrosante.

D'après Picado (*loc. cit.*), le venin de Costa-Rica est très peu protéolytique et hémolytique; ses propriétés coagulantes et toxiques se rapprochent de celles du venin vénézuélien; *in vivo*, il provoque aussi de vastes œdèmes hémorrhagiques, mais rarement la nécrose.

De tous ces échantillons de venin de *B. atrox*, ceux du Vénézuéla se montrent les plus complets. L'action protéolytique s'exalte dans les échantillons du Brésil; l'action neurotrope souffre une variation inverse.

Les facteurs climatériques ne gardent aucune relation avec ces variations du venin de *B. atrox*, qui paraissent d'ordre phylogénique et sont comparables à celles des autres caractères. Le venin atteint son maximum d'acti-

vité et de complexité au voisinage du centre de dispersion de cette espèce, tandis que certaines de ses propriétés se développent au détriment des autres vers les confins nord et sud de son territoire.

Cette variabilité du venin pose sous une nouvelle forme la question de la spécificité des sérums antivenimeux et souligne l'intérêt de préparer avec les venins de chaque pays des types régionaux de sérum.

TOXICOLOGIE. — *Contribution à l'étude du sort de la morphine dans l'organisme animal.* Note de M. **Henri Simonnet**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Les pulpes d'organes sont capables de transformer la morphine en une ou plusieurs substances de nature encore discutée; d'autre part les expériences de perfusion donnent des résultats assez variables suivant les expérimentateurs. Il est donc intéressant de comparer ces deux méthodes en les employant dans des conditions aussi semblables que possible.

Pulpes d'organes. — Les pulpes proviennent d'organes (foie ou matière cérébrale) prélevés sur des animaux normaux (lapins, chiens); elles sont mises au contact de l'alcaloïde (chlorhydrate de morphine) dans des conditions variées de concentration, de température et de temps.

La morphine est dosée colorimétriquement par la réaction de Denigès dans le filtrat obtenu par l'action de l'acide trichloracétique à 20 pour 100. Dans certaines expériences, on a également étudié le liquide obtenu par dialyse sur cellophane.

Dans le cas du foie ou de la matière cérébrale, la perte en morphine varie, suivant les conditions de l'expérience, de 4,5 à 38 pour 100. Des expériences comparables faites avec le sang total ou les globules montrent des pertes pouvant atteindre 58 pour 100.

Perfusion. — Les organes (foie, tête) sont prélevés sur des animaux normaux (lapins, chiens) anesthésiés à l'éther. Le foie est perfusé par la veine porte; la tête, par les carotides primitives. La perfusion, après lavage au Ringer, est faite avec un liquide de Ringer contenant 500^{mg} de morphine par litre. Ce liquide provient de deux réservoirs utilisés alternativement, ce qui permet de pratiquer une perfusion continue; l'ensemble du système est placé à l'intérieur d'une étuve réglée à 39°C.

Le devenir de la morphine est étudié sur des prélèvements effectués périodiquement, dans lesquels l'alcaloïde est dosé colorimétriquement par

la méthode de Denigès, soit directement, soit après défécation trichloracétique. Les perfusions durent de 2 à 4 heures.

Dans ces conditions, on constate que la perfusion du foie n'entraîne pas de diminution du taux de la morphine dans le liquide de perfusion; on ne décèle naturellement pas non plus de morphine dans l'organe à la fin de l'expérience. Au contraire, la perfusion de la tête s'accompagne de la disparition de 20 à 60 pour 100 de l'alcaloïde mis en œuvre. Toutefois, à la fin de l'expérience, la matière cérébrale, comme les autres tissus de la tête, ne contient pas de morphine décelable par la méthode indiquée plus haut.

Interprétation des résultats et conclusions. — Les pulpes de foie ou de matière cérébrale d'animaux normaux possèdent le pouvoir de transformer *in vitro* la morphine en produits ayant des propriétés chimiques différentes. Par contre, les organes dont ces pulpes proviennent n'exercent pas nécessairement la même action. C'est le cas de la tête perfusée qui, comme la pulpe de matière cérébrale, transforme la morphine, alors que le foie perfusé est inactif, au contraire de la pulpe hépatique. Dans des conditions expérimentales comparables, l'aptitude du tissu cérébral intact à transformer la morphine est donc bien plus grande que celle du tissu hépatique.

Ces faits sont à rapprocher des résultats que nous avons antérieurement signalés ([1]) relativement à la libération des composés sulfhydrylés par le foie perfusé, libération qui est nulle dans le foie normal et qui n'a lieu que si la cellule hépatique est modifiée par l'action d'une substance toxique (CNH, chloroforme).

TUBERCULOSE. — *Action des esters éthyliques de certains acides gras saturés sur l'évolution de la tuberculose expérimentale du cobaye.* Note de MM. **Léopold Nègre**, **Albert Berthelot** et **Jean Bretey**, présentée par M. Félix Mesnil.

Nous avons montré ([1]) que, si l'on soumet des cobayes, infectés par inoculation sous-cutanée de $0^{mg},001$ d'un bacille de type humain ou bovin d'une virulence moyenne, à des injections sous-cutanées bihebdomadaires

---

([1]) R. Fabre et H. Simonnet, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1528.

([1]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1816; *C. R. Soc. Biol.*, 123, 1936, p. 864.

de $0^{cm^3},2$ à $0^{cm^3},5$ d'ester éthylique de l'acide stéarique, la tuberculose n'évolue pas chez eux de la même façon que chez les animaux témoins non traités. L'apparition des lésions, d'abord sur la rate, puis sur le foie et les poumons des cobayes soumis à ce traitement, est nettement retardée par rapport à ces derniers.

Dans de nouvelles recherches, nous avons essayé de reconnaître si les esters éthyliques d'autres acides gras saturés présentent les mêmes propriétés que l'ester éthylique de l'acide stéarique. Nous avons donc étudié, dans les mêmes conditions que pour celui-ci, l'action des esters éthyliques des acides arachidique, palmitique, myristique, laurique, caprique, caprylique, caproïque et butyrique sur la tuberculose expérimentale du cobaye.

Nous avons constaté que l'arachidate, le palmitate, le myristate, le laurate et le caprate d'éthyle exercent, comme le stéarate en injections sous-cutanées bihebdomadaires de $0^{cm^3},5$, une action retardante sur l'évolution des lésions du cobaye.

Au moment où les cobayes témoins ont de grosses lésions ganglionnaires caséeuses, de très nombreux tubercules sur la rate et quelques granulations sur le foie et sur les poumons, les animaux traités ont des ganglions moins hypertrophiés que ceux des témoins; leurs organes sont toujours moins atteints et ne présentent souvent aucune lésion macroscopique.

Pour que cette action frénatrice puisse être mise en évidence, il faut employer, pour infecter les cobayes, soit une dose faible d'un bacille très virulent (1/25000e de milligramme), soit une dose plus forte ($0^{mg},001$) d'un bacille d'une virulence moyenne. C'est avec le palmitate d'éthyle que nous avons obtenu les résultats les meilleurs et les plus réguliers. Ces effets très favorables ont été encore renforcés par l'incorporation à ce produit d'une certaine quantité d'antigène méthylique.

Les injections de caprylate et de caproate d'éthyle paraissent sans action.

Par contre le butyrate d'éthyle active, conformément à nos prévisions, l'évolution du processus bacillaire. Nous aurons d'ailleurs à revenir sur ce fait, qui concerne un point particulier de nos recherches, en vue de mettre expérimentalement en évidence le rôle joué par l'acidose, notamment dans l'activation des lésions tuberculeuses par les injections de corps gras.

Chez les cobayes tuberculeux traités par des injections sous-cutanées des esters éthyliques actifs, on constate, dans la plupart des cas, une

hypertrophie souvent considérable de la rate, qui paraît due à une hyperplasie réticulaire avec apparition de collagène. Il semble donc que ces substances agissent surtout indirectement par excitation du système réticulo-endothélial, car si on les injecte préventivement à doses massives sous la peau, les animaux qui sont ensuite infectés présentent les mêmes lésions que les témoins.

Nous avons essayé, d'autre part, de nombreux esters dans lesquels les acides gras saturés actifs étaient combinés à des alcools autres que l'alcool éthylique, notamment les alcools benzylique et cinnamique, mais nous n'avons obtenu que des résultats négatifs.

Dans un autre ordre d'idées, il est curieux de noter que les esters éthyliques des acides gras saturés qui paraissent agir le plus favorablement sont au nombre des acides gras que les chimistes ont trouvés le plus fréquemment dans le bacille de Koch.

Louis Guinard ainsi que Jean Troisier ont constaté que les injections sous-cutanées de palmitate et de stéarate d'éthyle sont bien supportées par les malades tuberculeux, mais elles ont l'inconvénient de laisser au point d'injection un placard induré qui paraît se résorber lentement.

Il ressort de nos expériences que les esters éthyliques des acides gras saturés à poids moléculaire relativement élevé, arachidate, stéarate, palmitate, myristate, laurate et caprate d'éthyle, administrés à des cobayes tuberculeux en injections sous-cutanées bi-hebdomadaires, à la dose de $0^{cm^3},5$, ralentissent l'évolution du processus tuberculeux, alors que les esters éthyliques des acides caprylique et caproïque n'exercent sur lui aucune action.

M. Fernand Boverat adresse une Note intitulée *Taux de natalité et de mortalité. Mesure de la vitalité.*

A $15^h 55^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Botanique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *J. Costantin* :

En première ligne...........	M. **Paul Guérin**.
En seconde ligne, ex æquo *par ordre alphabétique*........	MM. **Auguste Chevalier**, **Henri Colin**.
En troisième ligne, ex æquo *par ordre alphabétique*.........	MM. **Raoul Combes**, **Joseph Magrou**, **René Souèges**.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 17^h.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 22 février 1937.)

Note de M. *Paul Rumpf*, Synthèse d'acides aminosulfoniques en série grasse. Introduction à leur étude électrochimique :

Page 593, lignes 4 et 5 en remontant, *lire* les acides ε-aminopentanesulfoniques (F. 310° env.) et γ-aminopropanesulfonique (F. 292°).

Page 594, ligne 2 en remontant, *au lieu de* (10), *lire* (4).

(Séance du 19 avril 1937.)

Note de M. *Paul Lévy*, Sur les séries entières représentant les exponentielles de polynomes :

Page 1158, ligne 11 en remontant, *au lieu de* $A_n > 0$, *lire* $A_n \geqq 0$ (et même $A_n > 0$ si $\delta = 1$); ligne 5 en remontant, *au lieu de* $Q_m(x)$, *lire* $Q_{m-1}(x)$.